

NMR und Photoelektronenspektroskopie an adsorbiertem Xenon

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Thorsten Hof
aus Marburg

Marburg/Lahn 1998

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am: 15.09.1998

Erstgutachter: Privatdozent Dr. H. J. Jänsch

Zweitgutachter: Prof. Dr. A. Goldmann

Tag der mündlichen Prüfung: 16.09.1998

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Physikalische Grundlagen	5
2.1	Blochgleichungen und Hochfrequenzpulse	5
2.2	NMR an ^{129}Xe — Polarisierung und Linienbreiten	7
2.2.1	Kern-Kern Dipolwechselwirkung	8
2.2.2	Suszeptibilitätsverbreiterung	9
2.2.3	Chemische Verschiebung	10
3	NMR-Experiment - Anforderung und Realisierung	13
3.1	NMR-Messsystem	14
3.1.1	NMR-Spektrometer	15
3.1.2	Transport des polarisierten ^{129}Xe in den NMR-Magnet	20
3.2	Anforderungen an die UHV-Apparatur	24
4	Herstellung von kernspinpolarisiertem ^{129}Xe	27
4.1	Xenon-Polarisation	27
4.1.1	Optisches Pumpen am Rubidium	28
4.1.2	Der Spinübertrag	31
4.1.3	Der experimentelle Aufbau	33
4.1.4	Erreichbare Xenonpolarisationsgrade	34
4.2	Xe/ N_2 Trennverfahren	38
4.2.1	Die Trennung	38
4.2.2	Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse	41
5	Empfindlichkeitsstudie	43
5.1	Detektion eines Oberflächen NMR-Signals – „scheinbar“ nicht möglich .	44
5.2	Sensitivitätsuntersuchungen	45
5.2.1	Experiment	45
5.2.2	Nachweis im Gas	46

5.2.3	Sensitivitätsuntersuchungen am System polarisiertes ^{129}Xe kon-	
	densiert auf mit Xenon vorbelegtem Glas	48
5.2.4	Sensitivitätsuntersuchungen am System $^{129}\text{Xe}/\text{Glas}$	52
5.3	Geometrieuntersuchungen	54
5.3.1	Theoretische Grundlagen	54
5.3.2	Experimente	56
5.4	Zusammenfassung	59
6	Substratuntersuchungen	61
6.1	T_1 -Zeit Messungen an adsorbiertem Xenon	62
6.1.1	T_1 -Zeiten auf Metallen	63
6.2	Erwartete T_1 -Zeiten von $^{129}\text{Xe}/\text{Pt}(111)$	72
6.3	T_1 -Zeit Messungen am System $^{129}\text{Xe}/\text{SiO}_2$	76
6.4	T_2 -Zeit Messungen von $^{129}\text{Xe}/\text{SiO}_2$	78
6.5	Xenon Monolagensignal	80
6.5.1	Meßergebnisse	80
7	ARUPS	83
7.1	Theorie	83
7.1.1	Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie	83
7.1.2	Photoemission von adsorbiertem Xenon (PAX)	87
7.2	Experimenteller Aufbau	90
7.3	Der Ir(111) Einkristall	92
7.3.1	Oberflächenpräparation	92
7.4	Experimentelle Untersuchungen	94
7.4.1	Xe/Ir(111)	94
7.4.2	2D-Bandstruktur von Xenon	96
7.4.3	Xenon Adsorption auf heterogenen Oberflächen	100
7.5	Zusammenfassung	104
8	Zusammenfassung und Ausblick	105
A	NMR an Xe/Pd-Pulver ?	107
B	UHV-Apparatur	109
B.1	Die UHV-Kammer	109
B.2	Der Manipulator	112
B.3	Die Probenhalterung	113
B.4	Das Gestell	115

C Referenzen zur Xenon Adsorption**117****Literaturverzeichnis****118**

Kapitel 1

Einleitung

Die Kernspinresonanz (NMR)-Methode ist ein extrem leistungsstarkes Instrument in der Chemie, Festkörperphysik und Biologie. Untersuchungsmethoden an Einkristalloberflächen stellen ein breites und wichtiges Feld in der Oberflächenphysik und -chemie dar. In unserer Arbeitsgruppe ist es gelungen, NMR-Untersuchungen mit nicht konventionellen Methoden an Metall und Halbleiter Einkristalloberflächen mit Lithium und Natrium durchzuführen. Dabei wird die hohe Kernpolarisation der Alkaliatome durch Atomstrahlmethoden mit Hilfe von Gradientenfeldern und Hochfrequenzübergängen erreicht. Der Nachweis findet nicht über Induktion, sondern durch Laserinduzierte Fluoreszenz [1] oder Beamfoil-Spektroskopie [2] statt. Der Vorteil ist, daß diese Nachweismethoden im Gegensatz zur Induktionsmessung fast rauschfrei sind. Allerdings sind diese Methoden auf heiße Oberflächen beschränkt, da sie nur an desorbierten Atomen bzw. Ionen durchgeführt werden können.

Eine dritte Methode, die auch auf kalten Oberflächen angewendet wird, ist die NMR-Untersuchung von Einkristalloberflächen mit radioaktiven Kernen. Dabei wird die Asymmetrie des β -Zerfalls des ^8Li -Isotops gemessen [3, 4]. Bei diesem Nachweis können die Kerne auf der Oberfläche bleiben. Wenn eine Einkristalloberfläche bezüglich ihrer geometrischen und elektronischen Struktur untersucht werden soll, sind diese drei Methoden wegen der chemisch sehr reaktiven Alkaliadsorbate nicht anwendbar. Dafür bieten sich Edelgasatome als Sonden an, da sie die Eigenschaften der Oberfläche nur wenig verändern. Eine Methode zur Untersuchung von Metall Einkristalloberflächen mit einem adsorbiertem Edelgas als Sonde ist die auf das lokale elektrische Potential einer Oberfläche sensitive Methode der Photoelektronenspektroskopie an adsorbiertem Xenon (PAX). Damit können verschiedene Adsorbatplätze, z.B. Terrassen, Stufen und Defekte, identifiziert werden, da Xenon bevorzugt an Defekten bindet [5]. Genauere strukturelle Aussagen mit PAX sind aber nur sehr schwer möglich.

Aufgrund der sehr großen chemischen Verschiebung von Xenon, die durch die hohe

elektronische Polarisierbarkeit der Xenonhülle hervorgerufen wird, besteht die Hoffnung, mit ^{129}Xe NMR detaillierte Aussagen über die Struktur der untersuchten Oberfläche machen zu können. Bei Untersuchungen von Zeolithen durch Variation der Anzahl der Xenonatome in den Hohlräumen konnte u.a. gezeigt werden, daß sich die Empfindlichkeit auf die lokale Umgebung in der chemischen Verschiebung niederschlägt [6]. Deshalb sollte es möglich sein, von den adsorbierten Xenonatonen je nach Beschaffenheit ihrer lokalen Umgebung auf der Oberfläche NMR-Signale mit je verschiedener Frequenz zu erhalten.

Die Verknüpfung der Oberflächenphysik mit konventioneller NMR, so daß Einkristallobereflächen mit NMR an adsorbiertem ^{129}Xe untersucht werden können, ist ein Ziel, daß *scheinbar* nicht zu erreichen ist. Für konventionelle Festkörper-NMR werden $10^{17} - 10^{19}$ äquivalente Spins benötigt [7], auf einer Einkristalloberefläche sind aber nur etwa 10^{14} Spins enthalten. Durch Mittelung (10^6 bis 10^{10} mal) ist ein NMR-Signal einer solchen Probe nicht realisierbar. Die konventionelle NMR ist mittlerweile so ausgereift, daß der notwendige Sensitivitätsgewinn auch durch eine Magnetfelderhöhung, eine Temperaturerniedrigung oder eine Verbesserung der Elektronik nicht erreicht werden kann. Bisher wurden deshalb mit ^{129}Xe als NMR-Sonde nur Materialien mit großen Oberflächen auf ihre Struktur hin untersucht. Zur Übertragung dieser Methode auf Einkristallobereflächenuntersuchungen ist eine Steigerung der ^{129}Xe Kernpolarisation um 4 bis 5 Größenordnungen notwendig. Bei einer Steigerung des Polarisationsgrades um diese Größenordnungen ist immer noch nicht gewährleistet, daß ein NMR-Signal detektiert werden kann. Die Linienbreite des NMR-Signals muß in einem Bereich liegen, in dem das Signal nach einem Einzel-Puls Experiment oder aber nach der Addition von nicht allzu vielen Signalen vom Rauschen getrennt werden kann. Zudem ist die flächige Probe problematisch. Nach gängigen NMR-Lehrbüchern, die sich mit dem Signal-zu-Rausch-Verhältnis (S/N) beschäftigen, ist es *scheinbar* nicht möglich ein $S/N \neq 0$ von einer Probe ohne Volumenausdehnung zu erhalten, da in das S/N das Verhältnis $\frac{V_{\text{Probe}}}{V_{\text{Spule}}}$ eingeht und für das Volumen eines Oberflächenadsorbats $V_{\text{Probe}} \simeq 0$ gilt [8]. Das bedeutet, daß bei einem solchen NMR-Experiment kein Signal detektierbar sein sollte. Allerdings stellt sich heraus, daß bei einer genaueren Interpretation dieser Gleichung nur eine Scheinabhängigkeit von dem Probenvolumen vorliegt. Auch experimentell wird in dieser Arbeit gezeigt, daß von Proben mit vernachlässigbar kleinem Volumen durchaus NMR Signale detektiert werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen einen ^{129}Xe Polarisationsgrad von 70 % mit optischen Methoden zu erreichen (s. Kapitel 4). Wegen des hohen Polarisationsgrades ist eine weitere denkbare zukünftige Anwendung neben der Oberflächenphysik der Polarisationstransfer von dem laserpolarisierten ^{129}Xe auf Elemente, deren Polarisierung mit optischen Methoden nicht erhöht werden kann. Ein solcher Polarisationstransfer

von laserpolarisierten ^{129}Xe auf ^{13}C und ^1H wurde bereits durchgeführt [9, 10], sollte aber mit den von uns erreichten Polarisationsgraden wesentlich effektiver sein. Dieser Schritt wird hier aber nicht weiter verfolgt, da in dieser Arbeit die Vorbereitung zur Anwendung der Methode für die Untersuchung von Einkristalloberflächen im Vordergrund steht. Dazu wurde das zugehörige NMR-System mitaufgebaut (s. Kapitel 3). Eine grundlegende Fragestellung im Hinblick auf die Verknüpfung von ^{129}Xe NMR mit der Oberflächenphysik ist, ob die einer Monolage polarisierten ^{129}Xe entsprechende Teilchenzahl in gasförmiger und - dem späteren Experiment besser entsprechend - in kondensierter Form, einer Probe ohne Volumenausdehnung, mit konventioneller Puls-NMR nachweisbar ist. Dazu muß das polarisierte ^{129}Xe von der Polarisationsapparatur in den NMR-Magneten gebracht und in der NMR-Nachweisregion kondensiert werden, ohne daß ein beträchtlicher Teil der Polarisation verlorengeht. Diese Fragestellung wird in den Kapiteln 3 und 5 geklärt. Desweiteren ist es sehr wichtig, ein Substrat zu finden, auf dem die longitudinale Relaxationszeit T_1 des adsorbierten polarisierten ^{129}Xe groß genug ist, um nach der Belegung der Oberflächen eine NMR-Messung durchzuführen (s. Kapitel 6).

Auch sollte das Verhalten von Xenon auf einem möglichen Substrat und die Handhabung des Substrats im UHV bekannt sein. Dazu wurden, wie in Kapitel 7 beschrieben, Photoemissions-Untersuchungen (PAX) am System Xe/Ir(111) durchgeführt.

Von entscheidender Bedeutung für das ^{129}Xe NMR-Experiment auf Einkristalloberflächen ist insbesondere eine UHV-Apparatur, die den durch den NMR-Magneten vorgegebenen Verhältnissen angepaßt ist und ein Manipulator mit einer Probenhalterung, die aus nicht magnetischem Material besteht und so kompakt gebaut ist, daß sie in dem 33 mm breiten Spalt zwischen den Polschuhen verwendbar ist und eine Temperaturvariation der Probe in einem Bereich von 80 bis 1400 K ermöglicht. Dieser Aufbau ist in Kapitel 3 beschrieben.

Insgesamt stehen in dieser Arbeit methodische Aspekte zur Entwicklung des ^{129}Xe NMR-Experiments auf Einkristalloberflächen im Vordergrund.

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen

2.1 Blochgleichungen und Hochfrequenzpulse

Die Summe der einzelnen magnetischen Momente $\vec{\mu}_i$ pro Gesamtvolumen einer Probe, die um ein äußeres Magnetfeld \vec{B}_0 präzedieren, wird als makroskopische Magnetisierung \vec{M} bezeichnet. Im Laborsystem läßt sich die Wechselwirkung von \vec{M} mit \vec{B}_0 folgendermaßen beschreiben:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_0. \quad (2.1)$$

Im thermischen Gleichgewicht gilt für die Komponenten der Magnetisierung im äußeren Magnetfeld \vec{B}_0 :

$$M_z = M_0; M_x = M_y = 0. \quad (2.2)$$

Wird senkrecht zu \vec{B}_0 ein mit der Kreisfrequenz $\vec{\omega}$ rotierendes Magnetfeld \vec{B}_1 mit

$$\vec{B}_1 = B_1(\cos \omega t \cdot \vec{e}_x - \sin \omega t \cdot \vec{e}_y) \quad (2.3)$$

eingestrahlt, so ergibt sich beim Übergang in das rotierende Koordinatensystem:

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt} \right)_{rot} = \gamma \vec{M} \times \left(\left(B_0 + \frac{\omega}{\gamma} \right) \vec{e}_{z'} + B_1 \vec{e}_{x'} \right) = \gamma \vec{M} \times \vec{B}_{eff}. \quad (2.4)$$

Die Rückkehr nach einer Störung in das Gleichgewicht wird bei Berücksichtigung der Relaxationszeiten durch die phänomenologischen Bloch-Gleichungen [11] im rotierenden Koordinatensystem beschrieben:

$$\left(\frac{d\vec{M}}{dt} \right)_{rot} = \gamma(\vec{M} \times \vec{B}_{eff}) - \frac{\widetilde{M}_x \vec{e}_x + \widetilde{M}_y \vec{e}_y}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \vec{e}_z. \quad (2.5)$$

\widetilde{M}_x und \widetilde{M}_y sind die transversalen Komponenten von \vec{M} im rotierenden Koordinatensystem. Die longitudinale oder auch Spin-Gitter Relaxationszeit T_1 beschreibt die Rückkehr der z-Komponente von \vec{M} in das Gleichgewicht. Dabei wird Energie zwischen dem Kernspinsystem und der Umgebung („Kristallgitter“) ausgetauscht. T_2 wird als transversale oder Spin-Spin Relaxationszeit bezeichnet. Sie ist die Zeitkonstante, mit der die einzelnen magnetischen Momente ihre Phasenbeziehung untereinander verlieren. Bei diesem Prozeß findet keine Energieänderung des Spinsystems statt. Daher müssen die beiden Relaxationszeiten nicht unbedingt gleich sein. Da zudem die Spin-Gitter Relaxationsprozesse auch immer einen Beitrag zur Reduktion der transversalen Magnetisierung leisten, muß

$$T_1 \geq T_2 \quad (2.6)$$

gelten.

Wird ein Hochfrequenzpuls eingestrahlt, das \vec{B}_1 -Feld also nur für eine kurze Zeit eingeschaltet, so wird der Winkel, um den die Magnetisierung \vec{M} ausgelenkt wird, von der Dauer t_P und der Stärke des \vec{B}_1 -Feldes bestimmt:

$$\alpha = \gamma B_1 t_P. \quad (2.7)$$

Nach einem 90° -Puls präzediert - vom Laborsystem aus gesehen - die Magnetisierung um die Richtung des statischen Magnetfeldes in der x,y-Ebene. In der Empfangsspule, die üblicherweise mit der Sendespule identisch ist, wird dadurch eine Wechselspannung U_{ind} induziert, die mit der Frequenz ω_0 oszilliert. Aus Gleichung 2.5 ergibt sich, daß die transversale Magnetisierung exponentiell mit der Zeit T_2 zerfällt. Da die induzierte Wechselspannung U_{ind} proportional zur Magnetisierung ist, zerfällt auch U_{ind} exponentiell mit T_2 . Ein Signal dieser Form wird als FID (*free induction decay*) bezeichnet. Die Fouriertransformation des Zeitsignals (FID) liefert eine Lorentzkurve mit der Linienbreite (FWHM):

$$\nu = \frac{1}{\pi T_2}. \quad (2.8)$$

Allerdings wird der Zerfall zusätzlich zur Dephasierung durch die Wechselwirkung der Kernspins untereinander von Inhomogenitäten des statischen Magnetfeldes beeinflusst. Die Inhomogenitäten führen zu unterschiedlichen Larmorfrequenzen der magnetischen

Momente (Spins) in verschiedenen Bereichen der Probe. Dadurch verlieren die einzelnen Spins ihre Phasenbeziehung untereinander und die makroskopische transversale Magnetisierung wird Null. Die effektive transversale Relaxationszeit, die die echten Spin-Spin Relaxationsprozesse durch die Wechselwirkung der Kernspins untereinander und die Dephasierung der Spins durch Magnetfeldinhomogenitäten beinhaltet, wird mit T_2^* bezeichnet. Die NMR-Linie wird umso breiter, je größer die Magnetfeldinhomogenitäten sind. Anzumerken bleibt, daß der Zerfall der transversalen Magnetisierung nicht unbedingt exponentiell sein muß.

2.2 NMR an ^{129}Xe — Polarisation und Linienbreiten

In dieser Arbeit werden NMR-Untersuchungen an ^{129}Xe , das einen Kernspin von $I = 1/2$ hat und zu 26,44 % im natürlichen Isotopengemisch enthalten ist, durchgeführt. In Tabelle 2.1 sind Eigenschaften einiger Nuklide, die oftmals mit NMR untersucht werden, angegeben.

Nuklid	Kernspin I	$\gamma/10^7/Ts$	Quadrupolm./mbarn	Anteil/%
^{129}Xe	1/2	-7,399	-	26,44
^{131}Xe	3/2	-2,193	-120	21,18
^1H	1/2	-26,750	-	99,985
^2H	1	-4,106	2,86	0,015
^{23}Na	3/2	-7,076	108,9	100
^{13}C	1/2	-6,726	-	1,108

Tabelle 2.1: Eigenschaften einiger ausgewählter Nuklide.

Die Kernspinpolarisation P_z , die proportional zur Magnetisierung und zur in der Spule induzierten Spannung U_{ind} ist, setzt sich für Kernspin-1/2 Teilchen folgendermaßen zusammen:

$$P_z = \frac{n_+ - n_-}{n_+ + n_-}, \quad (2.9)$$

wobei die Anzahl der Kernspins mit $m_j = -1/2$ mit n_- , die mit $m_j = +1/2$ mit n_+ bezeichnet wird. Im thermischen Gleichgewicht beträgt die Polarisation von ^{129}Xe bei einem äußeren Magnetfeld von 2 Tesla und einer Temperatur von 77 K ungefähr $8 \cdot 10^{-6}$. Da auf Metall Einkristalloberflächen nur $5 \cdot 10^{14}$ Xenon Adsorptionsplätze/cm²

vorhanden sind [12], für konventionelle NMR aber 10^{17} bis 10^{19} Kerne benötigt werden [7], ist eine Steigerung der Polarisation um etwa vier Größenordnungen erforderlich, um womöglich mit einem Einzel-Puls Experiment ein Signal von einer Teilchenzahl, die der einer Monolage Xenon entspricht, zu erhalten. Allerdings gewährleistet eine Polarisationsteigerung um einen solchen Wert noch nicht, daß ein NMR-Signal bei einem Einzel-Puls Experiment vom Rauschen getrennt werden kann. Das dafür relevante Signal-zu-Rausch Verhältnis (S/N) wird durch die Linienbreite der NMR-Linie bestimmt.

Für auf Einkristalloberflächen adsorbiertem Xenon sind neben der Linienverbreiterung durch Magnetfeldinhomogenitäten weitere Relaxationsmechanismen, die zu einer kürzeren T_2 -Zeit und zu einer sich daraus ergebenden Linienverbreiterung führen, ausschlaggebend:

- Kern-Kern Dipolwechselwirkung,
- Suszeptibilitätsverbreiterung und
- Verteilung der chemischen Verschiebung.

2.2.1 Kern-Kern Dipolwechselwirkung

Durch den geringen Abstand der Xenonatome aus einer Monolage zueinander wird die Linienbreite von der Kern-Kern Dipolwechselwirkung beeinflusst. Ein magnetisches Kerndipolmoment $\vec{\mu}_K$ erzeugt am Ort eines anderen Kernes mit dem Abstand \vec{r} ein Feld der Stärke:

$$\vec{B}_{Dipol}(\vec{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3(\vec{\mu}_K \cdot \vec{r})\vec{r} - \vec{\mu}_K r^2}{r^5}. \quad (2.10)$$

Wird nur die z-Komponente des Feldes betrachtet, so ergibt sich für das Zusatzfeld am Kernort:

$$B_z = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\vec{\mu}_z}{r^3} (3 \cos^2(\Theta) - 1). \quad (2.11)$$

Θ gibt den Winkel zwischen dem äußeren Magnetfeld und der internuklearen Achse an. Bei einem Winkel von $54,7^\circ$ („magischer Winkel“) verschwindet das zusätzliche Feld und somit die Kern-Kern Dipol Verbreiterung. In der Festkörper-NMR kann durch schnelles Rotieren der Probe um diese Achse der Einfluß der Kern-Kern Dipolwechselwirkung auf die Linienbreite ausgeschaltet werden. Dies ist bei der Untersuchung von Einkristalloberflächen auf mechanischem Wege nicht möglich. Mit einer geeignet gewählten Pulsfolge kann aber der Einfluß minimiert werden [13]. Zudem kann die

Oberflächennormale zum äußeren Feld so orientiert werden, daß ein Teil der Wechselwirkung aufgehoben wird. Der optimale Winkel zwischen der Oberflächennormalen und dem äußeren Feld beträgt dabei 42° . Das Kerndipolmoment eines ^{129}Xe Atoms erzeugt am Kernort eines Nachbaratoms in 4 Å Entfernung ein zusätzliches Magnetfeld in der Größenordnung von 10^{-6} T [14]. Das führt zu einer Frequenzverschiebung von 70 Hz und somit zu einer Linienverbreiterung. Im Xenonfestkörper beträgt diese 300 Hz bei einer Temperatur von 80 K [15].

Die gerechnete Halbwertsbreite (FWHM) für eine Monolage Xenon auf einem Einkristall, unter der Annahme, daß ein natürliches Isotopengemisch vorliegt, liegt je nach Winkel zwischen der Oberflächennormalen und dem äußeren Magnetfeld zwischen 20 und 150 Hz [14]. Bei zunehmendem Anteil von ^{129}Xe am Isotopengemisch steigt die Linienbreite bis zu 270 Hz (bei 100% ^{129}Xe) an.

2.2.2 Suszeptibilitätsverbreiterung

Ein weiterer Effekt, der zu einer Linienverbreiterung führt, beruht auf der Magnetisierbarkeit des Substrats [7]. Die Magnetisierung hat die Größe:

$$\vec{M} = \chi_m \frac{\vec{B}_0}{\mu_0}, \quad (2.12)$$

wobei χ_m die magnetische Suszeptibilität des Substrats darstellt. Durch die Magnetisierung wird ein zusätzliches Feld im Nahbereich der Oberfläche erzeugt. Dieses ist von der Substratgeometrie, der betrachteten Position auf dem Substrat und dem Winkel zwischen der Oberflächennormalen und dem äußeren Magnetfeld abhängig. Somit sehen die auf der Substratoberfläche adsorbierten Xenonatome je nach Position des Adsorbatplatzes unterschiedlich große Felder und haben deswegen verschiedene Larmorfrequenzen. Dies führt zu einem schnelleren Auseinanderlaufen der Spins, einer kürzeren T_2 -Zeit und einer breiteren Linie. Dieser Effekt wird als Suszeptibilitätsverbreiterung der NMR-Linie bezeichnet.

Damit der Einfluß der Suszeptibilitätsverbreiterung nicht sehr groß auf die Linienbreite ist, sollte für das Oberflächenexperiment ein Einkristall mit kleinem χ_m gewählt werden. Die Linienverbreiterung ist nach [14] für alle Winkel ϑ zwischen der Oberflächennormalen und dem äußeren Feld kleiner als etwa $0,15 \cdot \chi_m \cdot \nu_0$.

Die Suszeptibilität des in dieser Arbeit untersuchten Ir(111)-Einkristall führt zu einer maximalen Linienverbreiterung von 0,45 ppm, das entspricht einer Linienbreite von 10,5 Hz bei einer Meßfrequenz von 23,2760 MHz und ist daher vernachlässigbar. Dagegen beträgt die Suszeptibilitätsverbreiterung bei einem Pd-Einkristall 217,5 Hz.

2.2.3 Chemische Verschiebung

Eine weitere Ursache für Linienverbreiterungen wird die chemische Verschiebung sein, deshalb wird im folgenden kurz darauf eingegangen.

Mit der chemischen Verschiebung ist es möglich, die strukturelle Umgebung des betrachteten Atoms zu untersuchen, da das gleiche Atom in verschiedenen chemischen Umgebungen in einem Molekül oder Festkörper zu unterschiedlichen Resonanzlinien führt. Die Verschiebung der Resonanzlinien ist charakteristisch für die elektronische Umgebung des Atoms. Durch das äußere Magnetfeld \vec{B}_0 werden in der das betrachtete Atom umgebenden Elektronenhülle Ströme induziert, die am Kernort Magnetfelder erzeugen. Diese wiederum überlagern sich mit dem äußeren Feld. Deshalb wird am Kernort je nach elektrischer Umgebung des Kerns das äußere Magnetfeld B_0 um den Faktor σ verstärkt oder abgeschwächt:

$$B_{Kern} = (1 - \sigma)B_0. \quad (2.13)$$

Betrachtet man nur die chemische Verschiebung σ eines Moleküls, so setzt sich diese aus einem als paramagnetischen σ_p , der das äußere Feld verstärkt, und einem als diamagnetischen σ_d bezeichneten Anteil, der das äußere Feld abschwächt, zusammen. In nullter Näherung sieht der Kern nur das äußere Feld. Erst in höherer Ordnung erfährt der Kern einen Einfluß von der durch das äußere Magnetfeld beeinflussten Elektronenhülle. Der Effekt kann störungstheoretisch behandelt werden. Die grundlegenden Arbeiten zur Herleitung eines Ausdrucks für die beiden Anteile der chemischen Verschiebung stammen von Lamb [16] und Ramsey [17].

Für Xenon liegt die chemische Verschiebung bzgl. des Xenongases in einem Bereich bis 7500 ppm [18]. Für Protonen dagegen nur in einem Bereich bis 10 ppm [19]. Wegen dieses großen Verschiebungsbereiches sollten sich die Resonanzlinien von Xenon in unterschiedlichen Umgebungen sehr gut trennen lassen. Der breite Bereich der chemischen Verschiebung läßt sich unterteilen in einen Bereich für physisorbiertes Xenon bis ca. 500 ppm [20] bzw. 1300 ppm [21] und einen Bereich für Xenonverbindungen, der darüber liegt.

Der Betrag des paramagnetischen Anteils σ_p der chemischen Verschiebung ist bei den Xenonverbindungen wesentlich größer als der diamagnetische. Auch bei atomarem Xenon, das sich in unterschiedlichen physikalischen Umgebungen befindet, überwiegt fast immer der paramagnetische Anteil. Die NMR-Linien sind dann zu im Vergleich zum äußeren Feld größeren Feldern hin verschoben. Bei den Xenonverbindungen nimmt mit zunehmender Wertigkeit des Xenons (0, +2, +4, +6, +8) die Entschirmung des Kerns durch die Elektronen zu und führt dadurch zu einer Verstärkung des äußeren statischen Magnetfeldes am Kernort. Bei atomarem, physisorbiertem Xenon ist die

chemische Verschiebung wegen der großen Polarisierbarkeit der Elektronenhülle sehr empfindlich gegenüber der physikalischen Umgebung. Dadurch erstreckt sich auch dort im Vergleich zu kleineren Atomen die chemische Verschiebung über einen sehr großen Bereich.

Bei den Untersuchungen von Oberflächen (bisher: Oberflächen mit mehr Adsorptionsplätzen als Einkristall-Oberflächen) mit Xenon-NMR ist die chemische Verschiebung von großer Bedeutung. Anhand dieser können Materialien u.a. auf Porengrößen, gezielten Einbau von Fremdatomen und Verunreinigungen untersucht werden, z.B. bei [22, 23, 24].

Bei dem NMR-Experiment auf Einkristalloberflächen wird erwartet, daß es für jede unterschiedliche Umgebung des adsorbierten Xenons eine in ihrer Frequenz charakteristische Resonanzlinie gibt. Dabei sollte es auch wegen des großen Verschiebungsbereichs von physisorbiertem Xenon möglich sein, sofern die Linien vom Rauschen zu trennen sind, die verschiedensten Adsorptionsplätze, z.B. Stufen, Terrassen, Defekte usw., anhand der Lage der Resonanzlinie zu charakterisieren. Anhand der chemischen Verschiebung des Festkörper Signals von ^{129}Xe von 300 ppm gegenüber der Xenon Gaslinie und der im Festkörper vorhandenen 12 Nachbaratome läßt sich der Einfluß eines Xenonatoms auf die chemische Verschiebung zu 25 ppm bestimmen. D.h. bei einer dichtgepackten Oberfläche mit 6 Nachbarn sollte die Verschiebung 150 ppm betragen. Sind in einer solchen Umgebung auch Löcher vorhanden, so kann dies zu einer Schwankung von 25 ppm je Loch führen. Daraus kann eine zusätzliche Linienbreite von 625 Hz je Loch resultieren, sofern sich die einzelnen Linien nicht voneinander trennen lassen.

Kapitel 3

NMR-Experiment - Anforderung und Realisierung

In konventionellen Puls-NMR Experimenten wird die zum äußeren Magnetfeld parallele makroskopische Magnetisierung \vec{M} des Kernensembles durch einen senkrecht zur Richtung (z-Achse) des äußeren Magnetfelds eingestrahlten kurzen HF-Puls ($\tau \sim 10\mu\text{s}$) ausgelenkt. Der Vektor beginnt mit der für die betreffenden Kerne charakteristischen Larmorfrequenz um die z-Achse zu präzedieren. In der Empfängerspule, die identisch mit der Senderspule ist, wird das durch die x,y-Komponenten von \vec{M} induzierte Zeitsignal $U(t)$ aufgenommen. Dieses klingt aufgrund von Relaxation (s. Kapitel 2) ab. Die Fourier-Transformation des detektierten Spannungssignals liefert das Frequenzsignal.

Die Anwendung der ^{129}Xe NMR auf Einkristalloberflächen erfordert wegen der „nur“ vorhandenen $5 \cdot 10^{14}$ Adsorptionsplätze/ cm^2 auf einer Einkristalloberfläche eine Erhöhung der Sensitivität des NMR-Experiments um etwa 4 Größenordnungen, da für konventionelle Festkörper NMR $10^{17} - 10^{19}$ Kerne benötigt werden [7]. Bei unserem Experiment wird mittels optischem Pumpens die Kernspinpolarisation des ^{129}Xe erhöht und dadurch die Sensitivität gesteigert. Das optische Pumpen geschieht außerhalb des NMR-Spektrometers.

Die Probe, die unter UHV-Bedingungen präpariert werden muß, wird im Spektrometer unter UHV-Bedingungen mit polarisiertem Xenon belegt. Dazu muß das ^{129}Xe ohne großen Polarisationsverlust in den NMR-Meßbereich in eine dem Experiment angepaßten UHV-Apparatur transportiert werden. Das Gesamtexperiment besteht aus drei Bereichen, die miteinander verknüpft werden müssen:

- der Apparatur zur Erzeugung von kernspinpolarisiertem ^{129}Xe ,
- dem NMR-Meßsystem zur Durchführung der ^{129}Xe NMR an einkristallinen Oberflächen und

- dem UHV-Bereich zur Präparation der zu untersuchenden Probe.

Die einzelnen Komponenten des NMR-Systems werden im ersten Teil dieses Kapitels dargestellt. Im zweiten Teil werden die Anforderungen an die in dieser Arbeit entwickelten UHV-Apparatur beschrieben, die einzelnen Komponenten dieser Apparatur sind im Anhang detailliert dargestellt. Das Polarisationsexperiment und die erreichten ^{129}Xe Polarisationsgrade werden in Kapitel 4 vorgestellt.

Die Messungen in dieser Arbeit wurden vorwiegend bei einem statischen Magnetfeld von 1,976776 T und einer Hochfrequenz von 23,2760 MHz durchgeführt.

3.1 NMR-Messsystem

Zur Detektion eines NMR-Signals wird neben einem Magnetfeld und einer NMR-Spule eine Elektronik zur Erzeugung und Verstärkung von HF-Pulsen, mit denen die makroskopische Magnetisierung der Probe ausgelenkt wird, benötigt. Außerdem muß mit dieser Elektronik auch das NMR-Signal detektiert werden können. Die Komponenten des in dieser und der Arbeit von [14] aufgebauten NMR-Spektrometers, das eine solche HF-Elektronik beinhaltet, sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

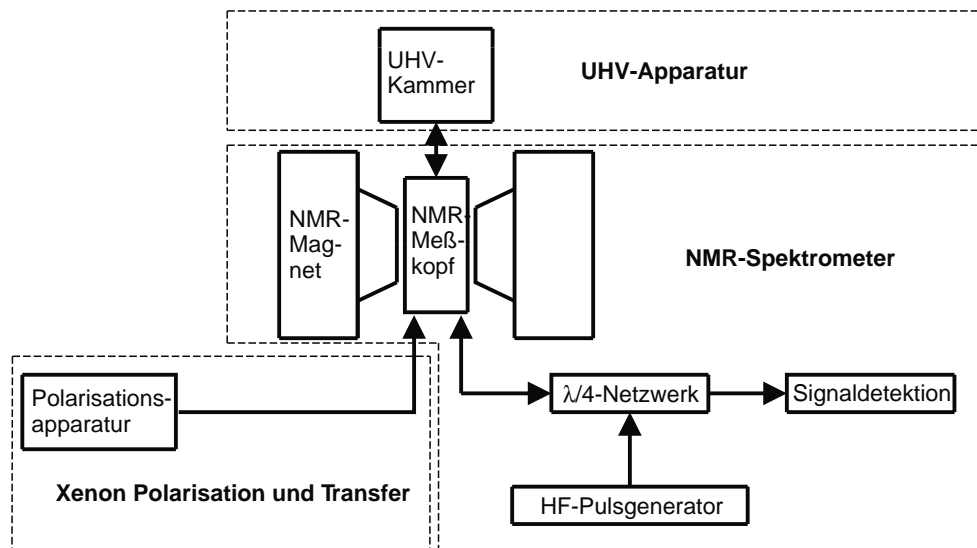


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Experiments zur ^{129}Xe -NMR auf Oberflächen.

In den folgenden Abschnitten werden die Aufgaben und Funktionsweisen der Komponenten beschrieben.

3.1.1 NMR-Spektrometer

In Abbildung 3.2 ist der Gesamtaufbau des NMR-Spektrometers schematisch dargestellt. Unter dem Oberbegriff Spektrometer sind der Magnet, die NMR-Regelung, die Flußregelung, die HF-Pulserzeugung, der Pulsverstärker, der NMR-Meßkopf und das NMR-Netzwerk zusammengefaßt.

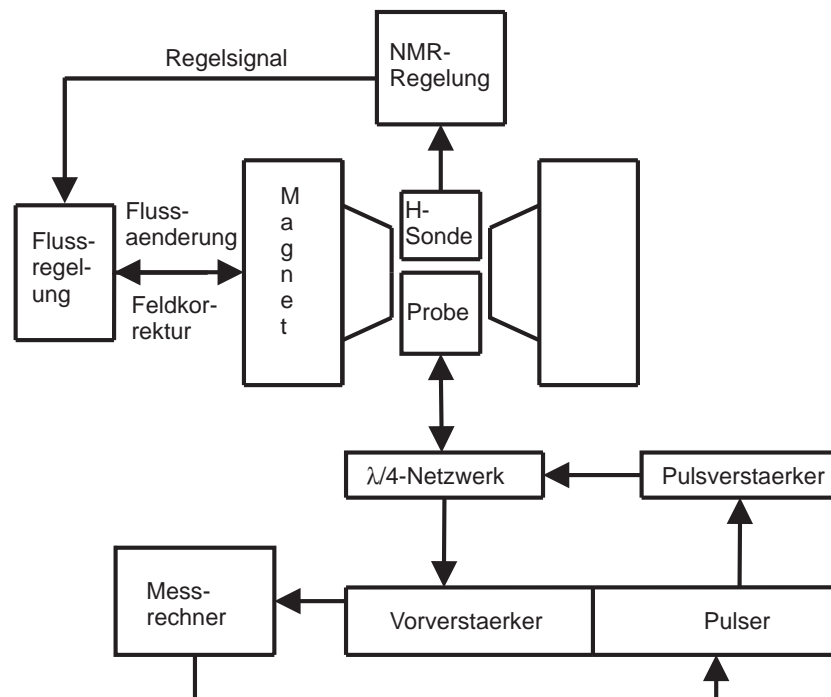


Abbildung 3.2: Gesamtaufbau des NMR-Spektrometers.

Pulserzeugung

Der Pulsgenerator (Hersteller: Firma U-Soft, Heidelberg) erzeugt die für das Experiment notwendige Hochfrequenz, schickt diese über ein Netzwerk in den im NMR-Magneten befindlichen Meßkopf, bereitet das vom Meßkopf erhaltene NMR-Signal auf und leitet es einem Datenverarbeitungsgerät (PC oder Speicheroszilloskop) zu. Angesteuert wird der Pulsgenerator von einem PC, auf dem die Pulsprogramme erstellt werden. Die Trägerfrequenz der Pulse kann sowohl von einem internen Quarz (24,953 MHz) als auch von einem externen Meßsender in einem Bereich von 23 bis 27 MHz geliefert werden. Die vom Pulsgenerator erzeugten HF-Signale werden in einem Pulsverstärker (Leihgabe von Prof. Haeberlen MPI für medizinische Forschung, Heidelberg) verstärkt und über ein $\lambda/4$ Netzwerk, das den Empfangs- vom Sendekanal trennt, dem Meßkopf zugeführt. In dem Meßkopf, der zwischen den Polschuhen des Elektromagneten sitzt, befindet sich die HF-Spule, die zugleich Sender- und Empfängerspule ist.

Das von der in der Spule befindlichen Probe ausgehende NMR-Signal gelangt über das $\lambda/4$ Netzwerk in den Empfänger. Dort wird das Signal, das etwa in der Größenordnung von 10^{-6} V liegt, sowohl verstärkt als auch vom HF- in den NF-Bereich transformiert. Dies geschieht durch Mischen des Resonanzsignals (NMR-Signal) mit dem Referenzsignal des Spektrometers. Das Mischsignal wird durch einen Tiefpaß geschickt und anschließend digitalisiert. Die Bandbreite des Pulsgenerators im NF-Bereich beträgt $\nu_G = 100$ kHz. Deshalb ist es bei einer Resonanzfrequenz von 25 MHz möglich, Frequenzverschiebungen im Bereich von ± 4000 ppm zu beobachten. Im Vergleich dazu sei angemerkt, daß die Frequenzverschiebungen von adsorbiertem Xenon in einem Bereich von 0 bis 1300 ppm bezüglich der Xenon Gaslinie liegen.

Die Transformation führt zu einer erheblichen Erleichterung bei der notwendigen Digitalisierung des Meßsignals. Das so erhaltene Signal enthält alle Anteile des NMR-Signals, die innerhalb des sich von $\nu_{\text{Ref}} - \nu_G$ bis $\nu_{\text{Ref}} + \nu_G$ erstreckenden Frequenzbandes liegen. Bei einer Fouriertransformation dieses Signals geht die Information über das Vorzeichen des Signals bzgl. der Referenzfrequenz verloren, da positive und negative Frequenzdifferenzen nach der Fouriertransformation nicht mehr unterschieden werden können. Außerdem steigt durch die Summation der Rauschpegel des Fourierspektrums um den Faktor $\sqrt{2}$ an. Diese beiden Nachteile werden durch das in der NMR übliche Verfahren der Quadraturdetektion vermieden, die bei [14] ausführlich beschrieben ist.

Die Aufnahme des Meßsignals erfolgt entweder über ein digitales Speicheroszilloskop (LeCroy 9310 M) oder über eine Meßkarte von FAST (tr 1202). Zur Aufnahme der Meßsignale in Einzel-Puls Experimenten wurde ausschließlich das Oszilloskop verwendet. Bei Experimenten, bei denen viele Pulse addiert werden sollten, wurde überwiegend die FAST Meßkarte eingesetzt.

Probenkopf und $\lambda/4$ Netzwerk

Das $\lambda/4$ Netzwerk und die beiden verwendeten Meßköpfe wurden in zwei Diplomarbeiten, die im Rahmen dieser Doktorarbeit angefertigt wurden, erstellt [25, 26]. In Abbildung 3.3 sind diese in einem Prinzipschaltbild dargestellt. Das $\lambda/4$ Netzwerk verhindert, daß das vom Pulsverstärker kommende HF-Signal, dessen Leistung zwischen 100 und 500 W liegt, in den Vorverstärker des Empfängers gelangt und diesen zerstört. Außerdem ermöglicht es, daß das sehr kleine NMR-Signal vollständig in den Vorverstärker gelangt, ohne daß Signalleistung in den Pulsverstärker verlorengeht.

Der elementare Teil des Probenkopfes ist die HF-Spule. Ihre Aufgabe ist zum einen das Einstrahlen des hochfrequenten Magnetfeldes auf die Probe zum anderen die Detektion des NMR-Signals über Induktion. Sie muß also sowohl als Sender als auch als Empfänger arbeiten. Durch Hinzufügen von Kondensatoren wird die Spule zu ei-

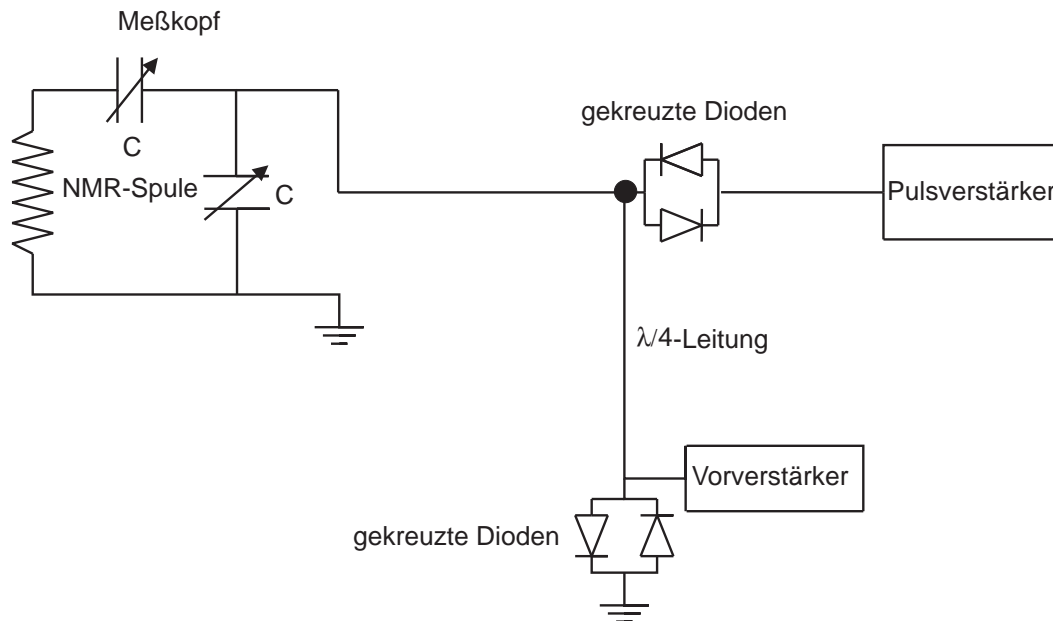


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des verwendeten $\lambda/4$ Netzwerks und des Meßkopfes.

nem Schwingkreis ergänzt, dessen Resonanzfrequenz bei der Larmorfrequenz der zu untersuchenden Probe liegt. Der so aufgebaute Schwingkreis ist über ein Leitungssystem mit dem $\lambda/4$ Netzwerk und dem Vorverstärker verbunden. Damit eine optimale Leistungsübertragung ohne Reflexionsverluste beim Übergang des HF-Signals vom Leitungssystem in den Probenkopf erfolgen kann und die gesamte Leistung des NMR-Signals aus dem Probenkopf herauskommt, muß die Impedanz Z des Probenkopfes dem Leitungssystem angepaßt werden. Der Probenkopf, dessen Schaltbild in Abbildung 3.3 gezeigt ist, stellt einen Zweipol mit der Impedanz Z dar, der das Leitungssystem, das einen Wellenwiderstand von $Z_0 = 50 \, \Omega$ hat, abschließt. Damit die Verluste so klein wie möglich sind, muß der Probenkopf bei der Resonanzfrequenz so abgeglichen werden, daß seine Impedanz rein reel ist und genau $50 \, \Omega$ beträgt.

Bei dem ersten entwickelten Probenkopf [25] wurde die aus versilbertem, 1mm dicken Kupferdraht bestehende HF-Spule auf ein Teflonröhrchen gewickelt. In das Teflonröhrchen können Probenröhrchen bis zu einem Außendurchmesser von 10 mm eingebracht werden. Der gesamte Schwingkreis befindet sich zur Abschirmung gegenüber Störfrequenzen in einem Aluminiumgehäuse. Ein Nachteil ist, daß der Abgleich des Probenkopfes bauartbedingt nur außerhalb des NMR-Magneten erfolgen kann.

Die zweite Probenkopfgeneration [26] wurde den Anforderungen durch die Verwendung der in Kapitel 5 beschriebenen Glasapparatur angepaßt. Zum einen mußte die HF-Spule einen Innendurchmesser von 20 mm haben, da sie direkt um die Glasapparatur gewickelt werden sollte. Zum anderen sollte der Probenkopf abgleichbar sein,

ohne daß er aus dem NMR-Magneten herausgenommen werden muß. Dazu wurde der Probenkopf in zwei über ein Kabel verbundene Teile aufgeteilt. Der im Magneten befindliche Teil enthält die HF-Spule und die Serienkapazität. Der außerhalb sitzende Teil enthält die Parallelkapazität, an der die Feinabstimmung vorgenommen wird. Beide Teile sitzen jeweils in einem Aluminiumgehäuse. Besonders großer Wert wurde auf die Verwendung von nicht magnetischen Komponenten in beiden Köpfen gelegt, so wurden als Kondensatoren Glimmer-Fest- und Teflon-Trimmerkondensatoren, als Schrauben für die Gehäusedeckel ausgesuchte Messingschrauben und als Leitungen zwischen den Schwingkreiskomponenten versilberter Kupferdraht verwendet. Detaillierte Beschreibungen der Probenköpfe sind in den jeweiligen Diplomarbeiten zu finden ([25, 26]).

NMR-Magnet und Magnetfeldregelung

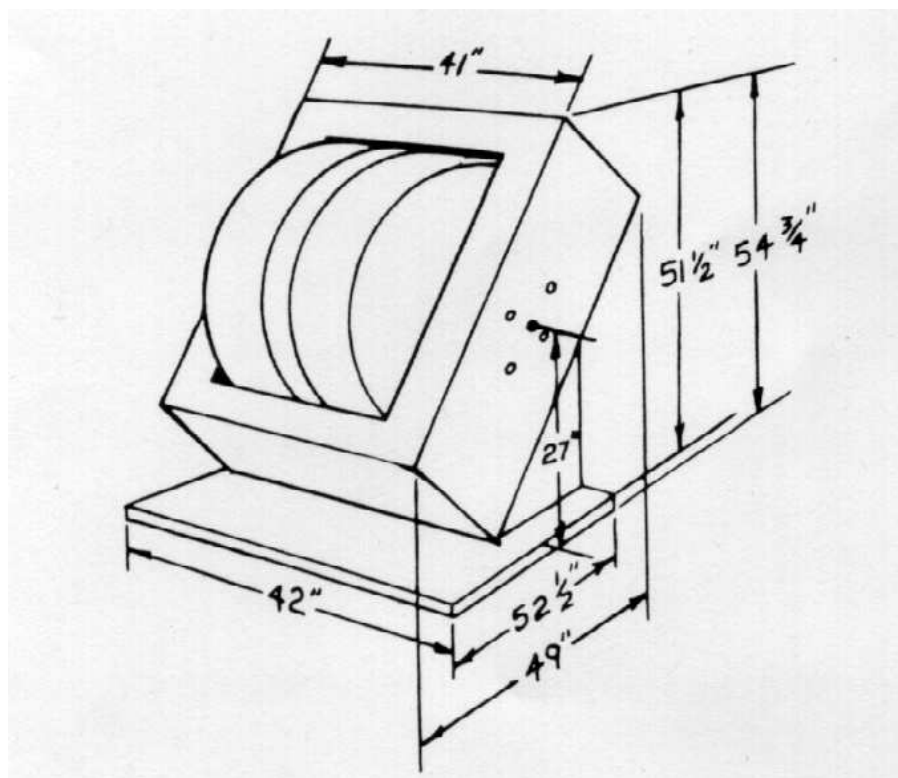


Abbildung 3.4: Der NMR-Magnet. Aus [27].

In Abbildung 3.4 ist der Elektromagnet (ehemaliges Bestandteil eines Varian XL 100 Spektrometers [27]) gezeigt. Dieser wurde unserer Arbeitsgruppe vom pharmazeutischen Institut zur Nutzung überlassen. Mit dem Magneten können Felder bis zu einer Größe von 2,4 T erzeugt werden. Aus dem Varian XL 100 Spektrometer wurde neben dem Magneten noch ein hochstabiles Netzgerät, die Wasserkühlung für die Spulen und

die Flußregelung verwendet. Die effektiv nutzbare Breite des Spaltes zwischen den Polschuhen, in dem sich der Meßkopf befindet, ist nur 33 mm groß.

Das Magnetfeld sollte zeitlich stabil sein, damit eine Addition mehrerer Messungen zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses (S/N) vorgenommen werden kann, ohne eine Verbreiterung der Linie gegenüber dem Einzelexperiment zu bewirken. Zudem sollte auch die räumliche Homogenität des Feldes zum Erhalt schmaler Linien recht gut sein.

Räumliche Homogenität des Magnetfeldes

Eine gute räumliche Homogenität des Magnetfeldes ist für das Erhalten von schmalen Linien, d.h. eine große T_2^* -Zeit bei exponentiellem Zerfall des Spannungssignals, im Einzelspektrum wichtig. Die T_2^* -Zeit setzt sich aus der charakteristischen Zerfallszeit T_2 und einer durch Inhomogenitäten des Feldes verursachten Zerfallszeit zusammen. Mit „Shim“-Spulen ist es möglich, die räumliche Homogenität des Feldes zu verbessern. Dabei werden Ströme durch diese so variiert, daß Feldinhomogenitäten ausgeglichen werden können.

Aus der Beziehung

$$\pi \cdot \Delta\nu_{FWHM} = \frac{1}{T_2^*} \quad (3.1)$$

läßt sich die T_2^* -Zeit bei aus der Fouriertransformation des NMR-Signals bekannter Linienbreite berechnen. Dies gilt allerdings nur, wenn das in der HF-Spule induzierte Spannungssignal exponentiell mit der Zeitkonstanten T_2^* zerfällt. Mit unserem „Shim“-System war es möglich, Linienbreiten um 30 Hz im Xenongas zu messen. Das entspricht unter obiger Annahme einer transversalen Relaxationszeit T_2^* von 10,6 ms. An flüssigen Proben, in Wasser gelöstem ^{23}Na , wurden Linienbreiten von 20 Hz gemessen. Dabei hatte das Probenröhrchen einen Außendurchmesser von 8 mm, eine Länge von 20 mm und wurde nicht rotiert.

Zeitliche Homogenität des Magnetfeldes

Speziell die Messungen in Kapitel 6 mit thermisch polarisiertem Xenon erforderten ein über 50 Stunden stabiles Magnetfeld, da bei diesen Messungen sehr viele Einzelmessungen aufaddiert werden mußten.

Kurzzeitige Schwankungen des Feldes werden von der Flußregelung ausgeglichen. Dabei wird in einer auf einem Polschuh befindlichen „Pick-up“-Spule durch die Feldänderung eine Spannung induziert. Diese bewirkt einen Stromfluß in der „buck-out“-Spule. Das von dieser induzierte Feld wirkt der ursprünglichen Feldänderung entgegen. Des-

weiteren wird der zeitliche Mittelwert des Stromes durch die „buck-out“-Spule an die Stromversorgung des Magneten geleitet. Dadurch wird der Erregerstrom des Feldes entsprechend nachgeregelt. Der hiermit erreichte mittlere Felddrift beträgt $\frac{\Delta B}{B \cdot \Delta t} = 68$ ppm/h [25]. Das bedeutet, daß bei einer Meßfrequenz von 23,276 MHz sich das Feld nach einer Meßzeit von einer Stunde um 1,58 kHz verschoben hat. Schon nach 12 Minuten Meßzeit übersteigt die Feldverschiebung die Breite (FWHM) der Xenon Festkörper-NMR Linie von 300 Hz bei 77 K. Ein Aufaddieren mehrerer Messungen zur Verbesserung des S/N ist also über diesen recht kurzen Zeitraum bei Verwendung nur dieser Regelung nicht möglich. Da mit der Regelung, die noch dem ursprünglichen Varian XL-100 Spektrometer entstammt, nur Feldänderungen und nicht absolute Magnetfelder detektiert werden können, also nur schnellen Änderungen entgegengewirkt werden kann, wurde für das Ausgleichen langfristiger Drifts eine zusätzliche Feldregelung an den Flußstabilisator des NMR-Magneten angekoppelt. Dazu wird die Messung der absoluten Größe des Magnetfeldes mit einem Magnetometer des Typs Sentec 9298 vorgenommen. Dieses mißt die absolute Magnetfeldstärke durch NMR an den Protonen einer Wasserprobe, die sich zwischen den Polschuhen des Magneten befindet, indem es immer wieder ein kleines Zusatzfeld über die Resonanz der Protonen fährt. Die Resonanzfrequenz bzgl. des äußeren Magnetfeldes wird an dem Magnetometer abgegriffen. Durch Vergleich mit einer vorgegebenen Sollfrequenz wird ein Regelsignal erzeugt. Eine detaillierte Beschreibung dieser Regelung befindet sich bei [25].

Mit beiden Regelungen beträgt der Magnetfelddrift

$$\frac{\Delta B}{B \cdot \Delta t} = 2,6 \cdot 10^{-7} \frac{1}{h}. \quad (3.2)$$

Damit war es möglich Signale über mehrere Stunden ohne starke Beeinträchtigung der Linienbreite aufzunehmen. Allerdings driftete das Magnetfeld des öfteren unkontrollierbar aus dem Regelbereich heraus und mußte dann wieder manuell auf die gewünschte Stärke gefahren werden. Wird eine Messung dadurch unterbrochen, so ist es nicht möglich sie nach Neueinstellung des Magnetfeldes weiterzuführen, da eine Reproduzierbarkeit des Feldes nur auf $\frac{\Delta B}{B} = 5 \cdot 10^{-6}$ erfolgt. Ursache für das Driften aus dem Regelbereich könnte das kurzzeitige Aussetzen des Magnetometers sein. Das Problem konnte allerdings wegen unzureichender Dokumentation des Gerätes nicht behoben werden, deshalb wurde der Bau einer neuen Regelung begonnen [26].

3.1.2 Transport des polarisierten ^{129}Xe in den NMR-Magnet

Zur Durchführung der NMR-Experimente an gasförmigem und an auf Oberflächen adsorbiertem polarisiertem ^{129}Xe ist es notwendig, das polarisierte ^{129}Xe so zur NMR-Apparatur zu transportieren und eine Oberfläche, die sich in der Analyse kammer be-

findet, mit dem polarisierten ^{129}Xe zu belegen, ohne daß dabei ein maßgeblicher Polarisationsverlust entsteht. Es muß ein Weg gefunden werden, auf dem die Polarisationsapparatur mit einer Analysekammer, die sich im NMR-Magneten befindet, verknüpft werden kann. Von großem Vorteil für eine effizientere Durchführung der späteren NMR-Experimente auf Einkristalloberflächen wäre zudem das Finden einer Möglichkeit zur Aufbewahrung eines Vorrates an polarisiertem ^{129}Xe , so daß dieser für mehrere NMR-Experimente zur Verfügung steht. Allerdings muß dafür eine Aufbewahrungsmöglichkeit gefunden werden, die einen erheblichen Polarisationsverlust über einen längeren Zeitraum, in der Größenordnung von 10 min, ausschließt.

Die Gesamtproblematik des Transports, der Aufbewahrung und der Belegung von Oberflächen mit polarisiertem ^{129}Xe wurde in mehreren Schritten gelöst. So wurde bei [14] bemerkt, daß der Transport des polarisierten ^{129}Xe Gases in einem Nachweisröhrchen zu dem NMR-Magneten zu einem Polarisationsverlust von 5,7% vom Absolutwert führt. Danach ist es möglich NMR-Experimente an einer ^{129}Xe Gasprobe, die an der Polarisationsapparatur in eine Nachweiszelle abgefüllt wird und mit dieser in die NMR-Spulenregion gebracht wird, ohne daß sie bei dem Transport einem Magnetfeld (außer dem Erdmagnetfeld) ausgesetzt werden muß, ohne allzu große Polarisationsverluste durchzuführen. Der nächste Schritt beinhaltet den Transport des polarisierten ^{129}Xe in eine Glasanalysekammer (s. Kapitel 5), die sich im Probenkopf im NMR-Magneten befindet. Zuerst wurde versucht die mit polarisiertem ^{129}Xe Gas befüllte Nachweiszelle an der Glasapparatur anzubringen. Auch eine Bevorratung des polarisierten ^{129}Xe im NMR-Magneten wäre auf diese Art denkbar. Allerdings muß hierbei berücksichtigt werden, daß die Depolarisationszeit des ^{129}Xe bei der Aufbewahrung als Gas im Streufeld des NMR-Magneten durch Inhomogenitäten sehr stark verkürzt werden kann. Die Verkürzung der T_1 -Zeiten ist auf die thermische Bewegung der nuklearen Spins im inhomogenen Feld zurückzuführen. Die Spins erfahren durch ihre Bewegung eine zeitliche Variation des Magnetfelds in ihrem Bezugssystem. Die experimentell bestimmten T_1 -Zeiten betragen an den Stellen, an denen es möglich ist, die Nachweiszelle anzubringen, zwischen 30 und 120 s. Es ist offensichtlich, daß diese Zeiten zu klein sind um die Oberfläche mehr als einmal mit dem polarisierten Xenon aus einem Vorrat zu belegen. Teilweise war es überhaupt nicht möglich den gekühlten Glasfinger der Glasapparatur wenigstens einmal mit polarisiertem Xenon zu belegen. Eine theoretische Analyse der T_1 -Zeiten in Abhängigkeit der Feldgradienten ist bei [28, 29] gegeben. Mit den nicht sehr genau bestimmten Feldgradienten unseres Magneten wurden die theoretischen T_1 -Zeiten bestimmt, die allerdings alle um einen Faktor 5 bis 10 größer als die experimentell ermittelten Werte waren. Vermutlich ist ein Teil dieser Abweichung neben den nur ungenau zu bestimmenden Feldgradienten auf O_2 Verunreinigungen in der Polarisationsapparatur, der Nachweiszelle und der Glasapparatur zurückzuführen.

Erfolgreich verlief der Versuch das polarisierte Xenon direkt von der Polarisationszelle durch eine 6 m lange Kunststoffleitung (Material: PFA (Perfluoralkoxy), Außendurchmesser: 6,35 mm, Innendurchmesser: 3 mm) in die sich im Magneten befindende Glasapparatur zu befördern. Dabei konnte durch gezielte Expansion in der Polarisationsapparatur (s. Kapitel 5) die Menge des polarisierten Xenons, das in der Glasapparatur detektiert werden sollte, genau bestimmt werden. Das polarisierte Xenon wurde entweder mit einer an der Glasapparatur angeschlossenen Vakuumpumpe oder durch Nachdrücken mit Stickstoff bzw. unpolarisiertem Xenongas in die Nachweisregion befördert. Mit dieser Methode wurden auch die meisten Messungen mit kondensiertem Xenon in dieser Arbeit durchgeführt.

Als Aufbewahrungsmöglichkeit eines Vorrates an polarisiertem ^{129}Xe ohne ersichtliche Polarisationsverluste bietet sich das schnelle Einfrieren des polarisierten Xenons in der Nähe der Glasapparatur, also im starken Streufeld des NMR-Magneten, an. Dieses Verfahren ist in Kapitel 4 genau beschrieben und wurde hauptsächlich zur Xe/N₂-Trennung verwendet. Dabei wird zwischen dem 6 m langen Schlauch und der Glasapparatur eine Kühlfalle angebracht. Dort friert das polarisierte Xenon aus und kann in diesem Zustand für einige Minuten ($T_1 = 8 \cdot 10^2$ s) aufbewahrt werden.

Dosierung

Im weiteren Verlauf des ^{129}Xe -NMR-Experiments sollen Oberflächen im Ultrahochvakuum (UHV) mit polarisiertem ^{129}Xe belegt werden. Dazu muß das polarisierte ^{129}Xe so in die UHV-Kammer eingelassen werden, daß einerseits die Polarisationsverluste sehr gering sind, andererseits darf der Gesamtdruck in der UHV-Kammer nicht über den HV-Bereich hinaus ansteigen. Letzteres ließe sich durch die Verwendung eines in der UHV-Technik üblichen Feindosierventils realisieren. Allerdings muß die Verwendung eines solchen Ventils hier ausgeschlossen werden, da kommerzielle Ventile aus Metall bestehen und somit zu einer schnellen Depolarisation des ^{129}Xe führen.

Für eine mehrmalige Durchführung eines ^{129}Xe -NMR-Experiments wäre es -wie schon erwähnt- zudem vorteilhaft, wenn das polarisierte ^{129}Xe ohne maßgeblichen Polarisationsverlust über einen längeren Zeitraum aufbewahrt werden könnte und zugleich nur immer ein Teil dieses Reservoirs verwendet werden müßte. Im festen Zustand ist es möglich, das polarisierte ^{129}Xe über einen längeren Zeitraum ohne allzu große Polarisationsverluste im Streufeld des NMR-Magneten aufzubewahren. Zugleich hat festes Xenon einen Dampfdruck von ungefähr 10^{-2} mbar bei 77 K. Dadurch wird ohne allzu großen technischen Aufwand eine Feindosierung des ^{129}Xe ermöglicht. Das polarisierte ^{129}Xe wird dazu in einer Kühlfalle, die sich im Feld des NMR-Magneten und zwischen der Polarisationsapparatur und der späteren UHV-Kammer befindet, ausge-

froren. Die Leitfähigkeit der Gaszuführung von der Kühlfalle zur UHV-Kammer kann so gewählt werden, daß die Oberfläche innerhalb einer sehr kurzen Zeit belegt wird. Als Ventil zwischen Kammer und Kühlfalle kann bei dieser Methode ein handelsübliches Glasventil verwendet werden. Beträgt die Leitfähigkeit der Vakuumverbindung 0,1 l/s, so ist der Fluß etwa 10^{-3} mbar l/s = $3 \cdot 10^{16}$ Xe-Atome/s, das sind fast zwei Größenordnungen mehr als für 1 Monolage Xenon auf einem Metalleinkristall pro cm^2 benötigt wird. Hat die Kühlfalle ein Volumen von 10 cm^3 , so erfolgt der Gastransfer aus dieser in 0,1 s. In dieser Zeit ist nicht mit einem nennenswerten Polarisationsverlust des ^{129}Xe Gases zu rechnen, da die T_1 -Zeit für das Gas in dem Streufeld, in dem sich die Kühlfalle befindet, etwa 1 min beträgt. Aufgrund der T_1 -Zeit des festen ^{129}Xe an dieser Stelle von $8 \cdot 10^2$ s kann davon ausgegangen werden, daß das Reservoir zwischen fünf und zehn Minuten verwendet werden kann, bevor es wieder mit neu polarisiertem Xenon aufgefüllt werden muß. In dieser Zeit sollte die Durchführung mehrerer NMR-Experimente möglich sein.

T_1 -Zeiten des Xenon Festkörpers

T_1 -Zeiten von festem Xenon bei einer Temperatur von ungefähr 80 K wurden sowohl im Mittelpunkt der Polschuhe, also dort wo das Magnetfeld sehr homogen ist als auch an dem Ort, an dem das gefrorene Xenon in der Kühlfalle gelagert werden konnte, gemessen. In der Polschuhmitte betrug die gemessene T_1 -Zeit 7200 s bei einem Magnetfeld von 20000 G. Cates [30] gibt bei 1800 G und 77 K einen Wert von 10800 s an, bei 100 K ist die T_1 -Zeit bei seinen Messungen nur noch 4000 s. Er stellte fest, daß bei Feldern, die größer als 500 G sind, die T_1 -Zeit nicht mehr stark feldabhängig ist. Geht man davon aus, daß die Temperatur bei unserem Experiment bei etwa 80 K lag, so ist zu erkennen, daß die von uns gemessene T_1 -Zeit im Vergleich zu dem Literaturwert zu klein ist. Eine Ursache dafür könnten Undichtigkeiten in der Nachweiszelle und der Polarisationsapparatur sein. Der dadurch vorhandene Sauerstoff führt zu einer kürzeren Relaxationszeit [31]. Im starken Streufeld unseres Magneten wurden als T_1 -Zeit 800 s gemessen. Das Feld an diesem Punkt betrug etwa 0,09 T und hatte einen Gradienten von ungefähr 0,045 T/cm.

Das Zustandekommen der Kernspinrelaxation wird in der neueren Literatur auf drei wesentliche Relaxationsmechanismen zurückgeführt [30, 32]. Die folgende Betrachtung bezieht sich auf das natürliche Xenon Isotopengemisch, so wie es auch in dieser Arbeit verwendet wurde.

In einem Temperaturbereich zwischen 20 K und 120 K ist für die longitudinale Relaxation die Raman Spin-Phonon Streuung bestimmend. Diese wird durch die Wechselwirkung des ^{129}Xe Kernspins \vec{I} mit dem relativen Drehimpuls \vec{N} eines benachbarten

Atompaares beschrieben [30].

$$V_I = \beta_I \vec{I} \cdot \vec{N}, \quad (3.3)$$

wobei β_I die Stärke der Wechselwirkung beschreibt. Allerdings ist unklar und wird auch nicht erwähnt, wie diese Wechselwirkung zustande kommen kann, da ein Xenonpaar kein elektrisches Dipolmoment und somit auch kein magnetisches Moment bei der Drehung haben sollte. Oberhalb von 120 K wird der Einfluß der magnetischen Dipol-Dipol Wechselwirkung für die Relaxation ausschlaggebend. Cates beschreibt die Relaxationsrate in dem Bereich von 20 bis 150 K durch folgenden Ansatz:

$$\frac{1}{T_1} = aT^2 + b \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right), \quad (3.4)$$

dabei beschreibt der erste Term die Raman-Phonon Streuung und der zweite Term, der die Aktivierungsenergie für Selbstdiffusion E_D beinhaltet, die Relaxation durch magnetische Dipol-Dipol Wechselwirkung. Unter 20 K soll ein Relaxationsprozeß, der aus einem Spinübertrag von ^{129}Xe auf den Kernspin von ^{131}Xe (cross-relaxation) resultiert, überwiegen, d.h. der der Relaxationsprozess resultiert aus der Dipol-Dipol Wechselwirkung des ^{129}Xe mit schneller relaxierendem ^{131}Xe .

3.2 Anforderungen an die UHV-Apparatur

Zur Untersuchung von Einkristallen ist es notwendig, diese im UHV zu reinigen und zu präparieren, d.h. der Enddruck der Experimentier-Kammer muß kleiner als 10^{-9} mbar sein. Bei der dazu benötigten UHV-Kammer sind die verwendbaren Materialien durch das Magnetfeld stark eingeschränkt. Durch den Magnetspulenabstand ist auch der Durchmesser der UHV-Kammer vorgegeben. Die Höhe der Kammer wird dadurch, daß die Turbopumpe nur in Streufeldern, die kleiner als 50 mT sind, betrieben werden darf, bestimmt, da diese nur am oberen Ende der Kammer angebracht werden kann.

Um einen Enddruck unter 10^{-9} mbar zu erreichen, muß die Kammer bei 200° C für einen Tag ausheizbar sein. Da der NMR-Magnet nicht aufgeheizt werden darf und auch nicht genügend Platz für eine Wärmeisolation im Magnetspalt zur Verfügung steht, muß die UHV-Kammer zum Ausheizen aus dem Magnet bewegt werden können. Das Bewegen der Kammer zurück in den Magneten nach dem Ausheizprozeß muß bei laufender Turbo-Pumpe und deshalb möglichst erschütterungsfrei geschehen. Deshalb wurde ein Haltegestell für die Kammer so konstruiert, daß diese möglichst gleichmäßig in den Magneten gefahren werden kann. Desweiteren muß die Kammer in der Ausheizposition absenkbar sein, da ansonsten der Manipulator wegen der zu geringen Raumdeckenhöhe nicht aus der Kammer herausgenommen werden kann.

Zur Xenonadsorption auf Übergangsmetall Einkristalloberflächen muß der Kristall auf Temperaturen unter 100 K gekühlt werden können. Der Manipulator wurde so konstruiert, daß dies mit flüssigem Stickstoff möglich ist. Insbesondere bei der Materialwahl der Probenhalterung und des Manipulatorteils, das bei NMR-Messungen zwischen die Polschuhe bewegt wird, ist sehr darauf zu achten, daß unmagnetische Materialien verwendet werden. Zudem wird die Konstruktion dieses Teils durch den nur 33 mm breiten Spalt zwischen den Polschuhen erschwert.

Die Oberflächenanalysekammer, der Manipulator und die Probenhalterung wurden in dieser Arbeit konstruiert und getestet, allerdings für die vorgestellten Messungen nicht verwendet. Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Komponenten findet sich im Anhang.

Kapitel 4

Herstellung von kernspinpolarisiertem ^{129}Xe

Um auf konventionelle Weise über Induktion ein NMR Signal zu erhalten, werden in der Festkörperphysik etwa 10^{18} äquivalente Probenkerne benötigt [7]. Zur NMR Untersuchung von Einkristalloberflächen an adsorbiertem ^{129}Xe ist eine erhebliche Steigerung der Sensitivität erforderlich, da die Zahl der Oberflächenplätze auf Übergangsmetallen mit $5 \cdot 10^{14}$ [33] um etwa 4 Größenordnungen zu klein ist. Durch optische Methoden ist es möglich die Kernspinpolarisation des ^{129}Xe Isotops (Kernspin $I = \frac{1}{2}$) und somit die NMR Nachweisgrenze zu steigern.

In diesem Kapitel wird die Produktion von kernspinpolarisiertem oder auch hyperpolarisiertem Xenon dargestellt. Eine sehr ausführliche Beschreibung findet sich bei [14, 34, 35]. Desweiteren wird gezeigt, wie das polarisierte Xenon von dem Stickstoff, der bei dem Polarisationsverfahren benötigt wird, getrennt und dem NMR Spektrometer zugeführt werden kann.

4.1 Xenon-Polarisation

Zur Untersuchung von Einkristalloberflächen mit ^{129}Xe NMR wird ein Polarisationsgrad des Xenonkernspins benötigt, der den thermischen Polarisationsgrad in einem statischen Magnetfeld B_0 um etwa vier Größenordnungen übersteigt. Die Produktion von kernspinpolarisiertem ^{129}Xe erfolgt in dieser Arbeit durch Wechselwirkung von Xenon mit optisch gepumptem Rubidium. Dazu erzeugt man mittels optischem Pumpen eine Rubidiumhüllenspinpolarisation, die durch Stöße auf den Xenonkern übertragen wird.

4.1.1 Optisches Pumpen am Rubidium

Unter optischem Pumpen versteht man die selektive Bevölkerung oder Entleerung atomarer oder molekularer Niveaus durch Absorption von Photonen. Die resultierende Besetzungsdichte der Niveaus weist eine merkliche Abweichung von der thermischen Gleichbesetzung auf.

Das optische Pumpen in dieser Arbeit wird an einem Rb Isotopengemisch (^{85}Rb , ^{87}Rb) durchgeführt. ^{85}Rb hat eine relative Häufigkeit von 72,17% und einen Kernspin von $\vec{K} = 5/2$. Die Hyperfeinstruktur (HFS)-Aufspaltung im Grundzustand beträgt 3,036 GHz [36]. ^{87}Rb kommt zu 27,83% in dem natürlichen Isotopengemisch vor und hat einen Kernspin von $\vec{K} = 3/2$. Die HFS-Aufspaltung im Grundzustand beträgt 6,835 GHz. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 4.1 exemplarisch das Termschema für das ^{87}Rb Atom dargestellt.

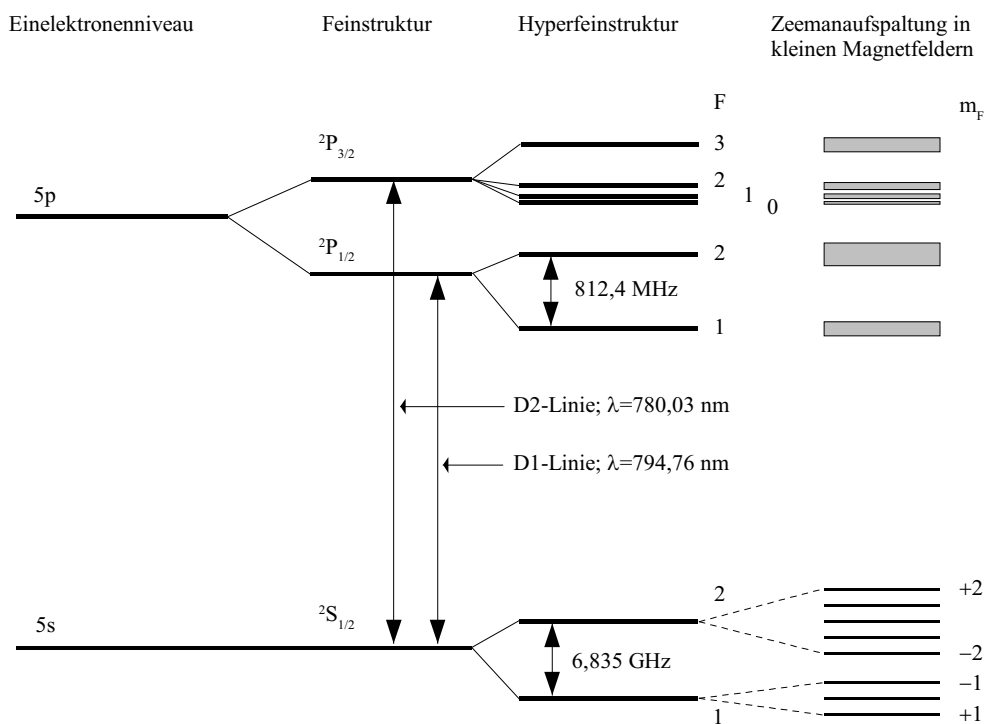


Abbildung 4.1: ^{87}Rb Termschema.

In einem homogenen Magnetfeld B_{pump} , das die Entartung der Hyperfeinstruktur-Niveaus aufhebt, wird die D1-Linie des Rubidiums bei 794,76 nm mit zirkular polarisiertem Laserlicht angeregt. Das zirkularpolarisierte Laserlicht, das kollinear zum statischen Magnetfeld B_{pump} verläuft, induziert Übergänge mit der Auswahlregel $\Delta m_F = \pm 1$, je nachdem, ob rechts- oder links zirkular polarisiertes Licht eingestrahlt

wird. Für die Abregung, die in Abwesenheit anderer Gase unter der Aussendung von Fluoreszenzlicht erfolgt, sind Übergänge mit $\Delta m_F = -1, 0, +1$ erlaubt.

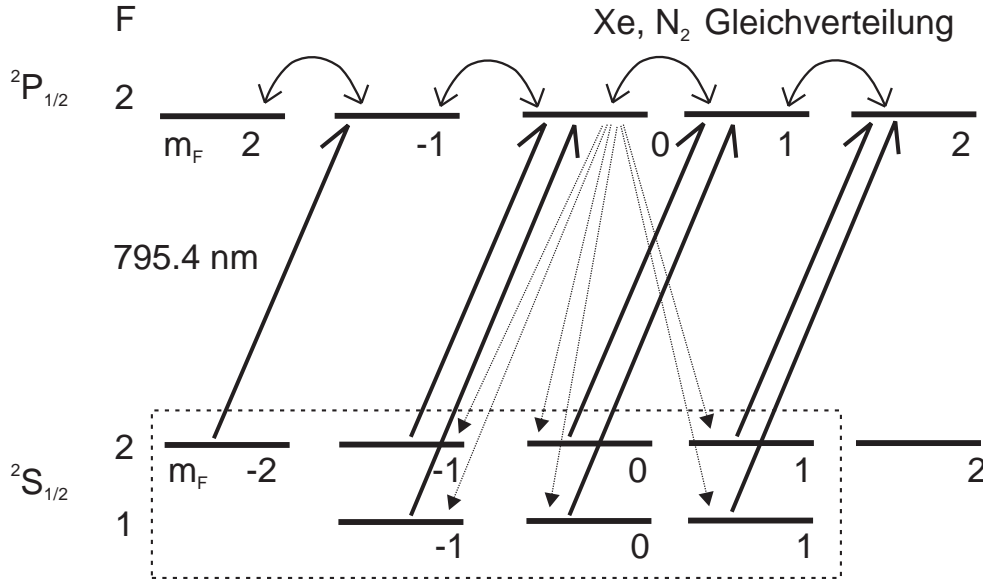


Abbildung 4.2: Optisches Pumpen am ^{87}Rb mit rechts zirkular polarisiertem Licht. Alle Zeeman Unterniveaus bis auf den $|F, m_F\rangle = |2, 2\rangle$ -Zustand werden dabei angeregt. Es erfolgt eine strahlungslose Abregung durch Stöße mit N_2 Molekülen. Daher entleeren sich alle Zustände bis auf den $|2, 2\rangle$ -Zustand.

Das optische Pumpen für die Einstrahlung von rechtszirkular polarisiertem Licht ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Aufgrund der Auswahlregel $\Delta m_F = +1$ können alle Zustände bis auf den $|F, m_F\rangle = |2, 2\rangle$ Zustand angeregt werden. Im angeregten Zustand gleichen die Stöße der angeregten Rubidiumatome mit den Xenonatomen oder N_2 Molekülen die Ungleichbesetzung der Unterzustände aus, so daß in dem angeregten Zustand eine Gleichverteilung vorliegt. Die anschließende Abregung erfolgt unter Aussendung von Fluoreszenzlicht, mit dem Übergänge mit der Auswahlregel $\Delta m_F = -1, 0, +1$ angeregt werden können und somit auch Atome, die sich im $|F, m_F\rangle = |2, 2\rangle$ Zustand befinden. Soll eine große Ungleichbesetzung der Unterzustände herbeigeführt werden, so muß das bei der Abregung entstehende Fluoreszenzlicht unterdrückt werden, damit die Atome, die sich einmal im $|F, m_F\rangle = |2, 2\rangle$ Zustand befinden nicht mehr angeregt werden können und die übrigen Zustände zunehmends entleert werden. Durch die Zugabe von Stickstoffgas, das für diesen Übergang einen hohen Quenchquerschnitt hat [37], werden strahlungslose Übergänge induziert. Auf diese Weise entsteht eine Ungleichbesetzung des Hyperfeinniveaus des $5s$ Zustandes. Die Kernspinpolarisation des Rubidiums wird hier nicht weiter behandelt, sie bleibt aber während des Zeitintervalls zwischen der

Anregung durch ein Photon und der Abregung durch Stöße des Rubidiums mit dem Quenchgas erhalten [38].

Rubidiumhüllenspinpolarisation

Für eine hohe Xenonpolarisation wird eine noch höhere Rubidiumhüllenspinpolarisation $P_{Rb}(z)$ benötigt. Diese läßt sich durch die Gleichung

$$\frac{d}{dt}P_{Rb}(z) = -\Gamma_{SD}P_{Rb}(z) + \gamma_{opt}(z)(1 - P_{Rb}(z)) \quad (4.1)$$

widergeben [36]. Die Rubidiumhüllenspinpolarisation $P_{Rb}(z)$ ändert sich mit der Ausbreitungsrichtung des Lichtes, da dieses durch die Absorption abgeschwächt wird. Ebenso verhält sich die Photonenabsorptionsrate $\gamma_{opt}(z)$. Die Relaxationsrate, die durch Stöße mit der Polarisationszellwand oder Gasatomen verursacht wird, ist durch Γ_{SD} gegeben. Aus der Gleichgewichtsbedingung ($\frac{d}{dt}P_{Rb,Gleich}(z) = 0$):

$$P_{Rb}(z) = (\rho_{+1/2} - \rho_{-1/2}) = \frac{\gamma_{opt}(z)}{\gamma_{opt}(z) + \Gamma_{SD}} \quad (4.2)$$

geht hervor, daß zum Erreichen einer hohen Rubidiumpolarisation die Relaxationsrate klein gehalten werden muß. Dabei gibt $\rho_{\pm 1/2}$ die Wahrscheinlichkeit an, daß sich ein Rubidiumatom im $m_s = \pm \frac{1}{2}$ Zustand befindet.

Druckverbreiterung

Bei Gasdrücken unterhalb von 1 mbar besteht das Absorptionsspektrum der D1-Linie des natürlichen Rb Isotopengemischs aus vier Teillinien [14]. Wird ein schmalbandiger Laser zum optischen Pumpen eingesetzt, dessen Linienbreite kleiner als die HFS-Aufspaltung ist, so erfolgt nur die Anregung eines HFS-Zustandes eines Rb Isotops. Ohne Druckverbreiterung der Absorptionslinien ist es dann im natürlichen Isotopengemisch nicht möglich hohe Polarisationsgrade des Rb Hüllenspins zu erreichen. Die Druckverbreiterung hängt von der Gasart, die die Stöße verursacht ab. Für die hier verwendeten Gase beträgt die effektive Druckverbreiterung für N_2 6 GHz/bar bzw. für Xe 9 GHz/bar [14].

Bei unserem Experiment wird mit einem Gesamtgasdruck von etwa 100 mbar (Xe , N_2 und Rb) gearbeitet. Dadurch werden die Absorptionslinien druckverbreitert und die Hyperfeinaufspaltung der beiden Rubidium Isotope nicht mehr aufgelöst. Das Vorhandensein von N_2 verkürzt zudem die Lebensdauer der angeregten Rubidium Zustände, wodurch eine zusätzliche Linienverbreiterung resultiert. Die effektive Linienbreite wird durch den Titan-Saphir Laser, der eine Linienbreite zwischen 15 und 40 GHz hat, vollständig abgedeckt.

4.1.2 Der Spinübertrag

Der wesentliche Bestandteil der Produktion von polarisiertem Xenon ist der Polarisationsübertrag zwischen dem optisch gepumpten Rubidium und dem Kern des Xenonatoms. Dieser Übertrag kann auf zwei Arten stattfinden, zum einen während der Lebensdauer eines von den beiden Atomen gebildeten van-der-Waals Molekül (Dreikörperstoß), zum anderen durch Zweikörperstöße zwischen den beiden Atomen.

Bei Zweikörperstößen, also direkten Stößen zwischen Xenon und Rubidium, findet eine Dipol-Dipol Wechselwirkung zwischen dem 5s Elektron des Rubidiums und dem Kern des Xenons statt. Die Wechselwirkungszeit beträgt etwa 10^{-12} s. Der Drehimpulstransfer durch Zweikörperstöße wird bei einer hohen Stoßrate, in einem Bereich mit einem Gasdruck von mehreren bar, dominant [35].

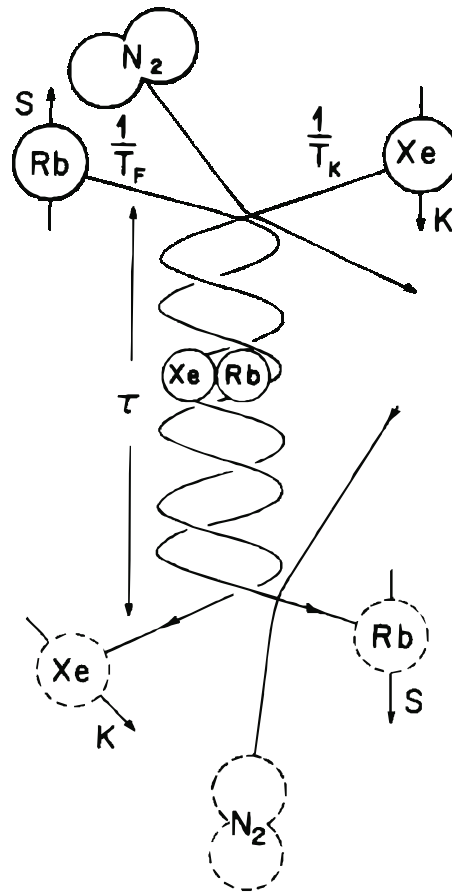


Abbildung 4.3: Darstellung eines Dreikörperstoßes aus [35].

In unserem Experiment ist für den Drehimpulstransfer die Bildung von van-der-Waals Molekülen, wie sie in Abbildung 4.3 gezeigt ist, bestimmend. Durch den Stoß zwischen einem optisch gepumpten Rubidiumatom und einem Xenonatom bildet sich ein van-der-Waals Molekül. Die Bildung des Moleküls findet allerdings nur statt, wenn

ein dritter Stoßpartner, in unserem Fall Stickstoff oder Xenon, vorhanden ist, der die Energie-, Impuls- und Drehimpulserhaltung gewährleistet. Die Rubidiumdichte beträgt nur etwa $5,8 \cdot 10^{12} \frac{\text{Atome}}{\text{cm}^3}$ in dem für uns relevanten Temperaturbereich bei 100°C , dadurch ist die Anzahl der Rubidiumatome zu gering, als daß sie als dritter Stoßpartner in Betracht kommen würden. Durch einen zweiten Stoß mit dem Drittgas wird das Molekül wieder zerstört. Während der Molekülebensdauer von etwa 10^{-9} s in dem bei uns relevanten Druckbereich (100 mbar) wechselwirken der Hüllenspin \vec{S} des Rubidiums und der Kernspin \vec{I} des Xenons miteinander, so daß ein Drehimpulstransfer durch die magnetische Dipolwechselwirkung stattfinden kann. Verursacht wird die Wechselwirkung durch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Rubidium 5s Elektrons am Kernort des Xenons im van-der-Waals Molekül (Fermi-Kontakt Wechselwirkung).

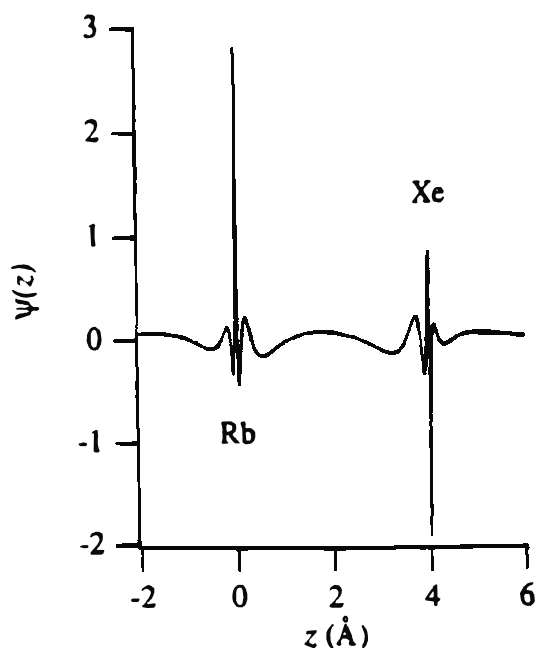


Abbildung 4.4: Wellenfunktion des Rb Valenzelektrons in einem Xe/Rb vdW-Molekül aus [39].

Die Wellenfunktion dieses Elektrons im van-der-Waals Molekül ist in Abbildung 4.4 dargestellt (aus [39]). Etwa 10 % der Stöße führen im Mittel zu einem Drehimpulstransfer zwischen dem Hüllenspin des Rubidiums und dem Kernspin des Xenons, die übrigen 90 % der Stöße führen zu einem Drehimpulstransfer vom Rubidium zum Bahndrehimpuls des van-der-Waals Moleküls [30].

In einer mikroskopischen Betrachtungsweise läßt sich der Hamiltonoperator zur Beschreibung der auftretenden Wechselwirkungen im Einzelprozeß nach [35] folgendermaßen darstellen:

$$H = A \vec{K} \cdot \vec{S} + \gamma \vec{N} \cdot \vec{S} + \alpha \vec{I} \cdot \vec{S} + g_S \mu_B \vec{B} \cdot \vec{S} + g_I \mu_B \vec{B} \cdot \vec{K} + g_K \mu_B \vec{B} \cdot \vec{I}, \quad (4.3)$$

wobei \vec{K} den Kernspin des Rubidiums, \vec{I} den Kernspin des Xenons, \vec{N} den Bahndrehimpuls des van-der-Waals Moleküls, \vec{B} das äußere Magnetfeld und \vec{S} den Hüllenspin des Rubidiums bezeichnen. Die Kopplung zwischen den Kernmomenten der beiden Atome wird wegen der geringen magnetischen Momente vernachlässigt.

In der makroskopischen Betrachtungsweise findet eine Beschreibung der über das gesamte Gas gemittelten jeweiligen Drehimpulse durch ein Differentialgleichungssystem statt [35, 14]. Für den Gleichgewichtswert der Xenonpolarisation ergibt sich bei hoher Rubidiumpolarisation:

$$P_{z,Gleich}(Xe) = \frac{\frac{b}{T_K} F}{\frac{1}{T_{relax}} + \frac{b}{T_K} F} \cdot P_{z,Gleich}(Rb). \quad (4.4)$$

$\frac{1}{T_{relax}}$ steht für die Xenon Relaxationsrate, z.B. durch Wandstöße oder durch Stöße mit unpolarisiertem Rubidium. Mit $\frac{b}{T_K}$ wird die Drehimpulstransferrate beschrieben, $\frac{1}{T_K}$ ist die Bildungsrate der van-der-Waals Moleküle pro Xenonatom und b ist der pro Stoß transferierte Bruchteil des Rubidium Hüllenspins F (eigentlich Gesamtspin des Rb) auf den Xenon Kernspin. Um eine hohe Xenonpolarisation zu erreichen müssen die Verluste möglichst gering und die Drehimpulstransferrate hoch gehalten werden.

4.1.3 Der experimentelle Aufbau

Im folgenden wird die Polarisationsapparatur (s. Abbildung 4.5) in einem Überblick dargestellt. Das zum optischen Pumpen des Rubidiums benötigte Licht wird mit einem Titan-Saphir Laser, der von einem Argon-Ionen Laser gepumpt wird, erzeugt. Über ein Lichtleiterkabel wird dieses dem Experiment zugeführt. Am Ausgang des Lichtleiters befindet sich ein Glan-Thompson-Polarisationsprisma, das den Lichtstrahl in zwei senkrecht zueinander linear polarisierte Teilstrahlen aufspaltet. Die beiden Teilstrahlen werden jeweils durch ein $\lambda/4$ -Plättchen zirkular polarisiert, wobei der Drehsinn beider Strahlen gleich ist. Das zirkular polarisierte Licht durchleuchtet die Glaspolarisationszelle (Pyrex-Glas, 25 mm Durchmesser, 20 mm lang), die zwischen einem Helmholtzspulenpaar sitzt. In dieser befindet sich ein Rubidiumtropfen, aus dem bei Zellentemperaturen zwischen 90° und 120° C Rubidium Dampf erzeugt wird. Die Zellentemperatur wird mit einer regelbaren Heizung konstant gehalten. Die Polarisationszelle ist über PFA-Ventile, über die auch das zur Xenon Polarisation benötigte Gasgemisch (Xe und N₂) zugeführt wird, an ein von einer Öldiffusionspumpe evakuiertes Vakuumsystem angeschlossen. Der Transport des polarisierten Xenons von der

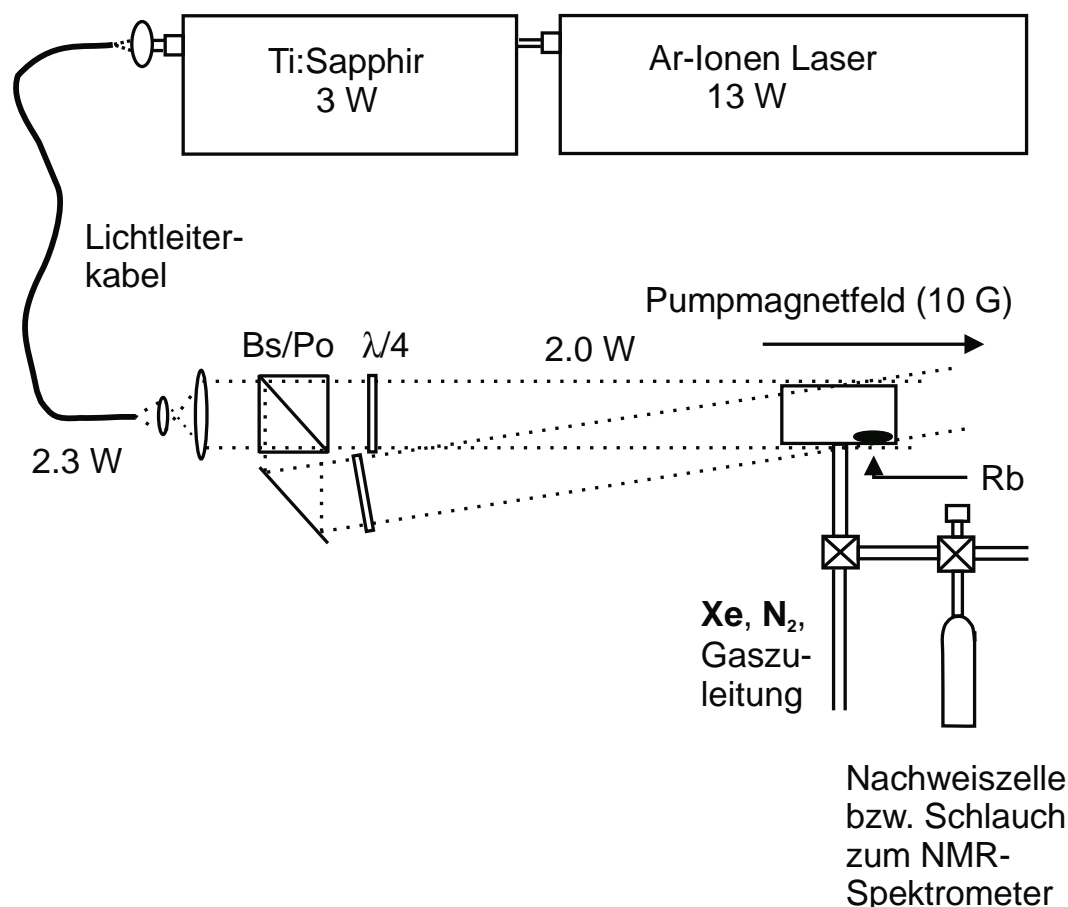


Abbildung 4.5: Gesamtaufbau des Experiments zur ^{129}Xe -Polarisation.

Polarisationsapparatur in das NMR Spektrometer erfolgt entweder über einen PFA-Schlauch (s. Kapitel 3) oder durch Abfüllung in ein von der Polarisationsapparatur abnehmbares Nachweisröhrchen, das zu dem Spektrometer getragen werden kann.

4.1.4 Erreichbare Xenonpolarisationsgrade

Die ^{129}Xe Polarisation wird in dem in Kapitel 3 beschriebenen konventionellen Puls-NMR-Spektrometer bestimmt. Zur Kalibrierung vergleicht man den Wert der Anfangsamplitude des FID (*free induction decay*) einer laserpolarisierten Xenon Probe mit dem einer thermisch polarisierten Probe derselben Geometrie bei Raumtemperatur. Als thermisch polarisierte Probe wurden 2 bar Xenon unter Zugabe von 3-4 bar Sauerstoff verwendet. Der paramagnetische Sauerstoff verkürzt die longitudinale Relaxationszeit T_1 [31] auf etwa 4 s und somit die Gesamtmeßzeit (die hier gemessene T_1 -Zeit von einer reinen Xenongasprobe bei Raumtemperatur in einem Magnetfeld von 2 T beträgt ungefähr 4000 s). Die ^{129}Xe Polarisation ergibt sich aus der Multipli-

kation der berechneten thermischen Polarisation mit dem FID-Amplitudenverhältnis und dem Xenon Gasdruck Verhältnis zwischen der thermisch und der laserpolarisierten Xenonprobe.

Die meisten Messungen mit polarisiertem Xenon wurden in dieser Arbeit mit einer Xenon Polarisation von $P_z(^{129}\text{Xe})=0,15\ldots 0,25$ durchgeführt. Dazu wurde in einem an der Polarisationsapparatur befindlichen Volumen ein Xe/N₂ Gemisch, das einen Xenonpartialdruck von 50 mbar und einen Stickstoffpartialdruck von 50 mbar hat, hergestellt. Nach einer fünfminütigen Durchmischungszeit wurde das Gas in die Polarisationszelle gefüllt und dort wurde das ^{129}Xe fünf Minuten polarisiert. Die mit diesem Vorgehen erreichten Polarisationen hatten ihren Maximalwert bei $P_z(^{129}\text{Xe})=0,35$ [14]. Bei allen Messungen in dieser Arbeit wurde nur natürliches Xenon Isotopengemisch, das zu 26,44% aus ^{129}Xe besteht, verwendet. Später wurde festgestellt, daß die maximale Polarisation dadurch, daß die Polarisationszelle von dem Laserstrahl nicht vollständig ausgeleuchtet wurde, nur bei 35 % lag. Wegen der unzureichenden Ausleuchtung war in der Polarisationszelle immer ein relativ großer Bereich vorhanden, in dem das Rubidium nicht optisch gepumpt und somit auch kein Xenon polarisiert wurde. Auch von dem nicht polarisierten Xenongas wurde immer ein Anteil in das NMR-Spektrometer transferiert und ging bei der Bestimmung der ^{129}Xe Polarisation mit ein.

Nachdem die Polarisationszelle mit dem Laserlicht vollständig ausgeleuchtet wurde, wurde die optimale Polarisation durch Variation der Zelltemperatur, der Gaszusammensetzung und der Polarisationszeit im Rahmen einer Diplomarbeit neu bestimmt [34]. Einzig die Laserleistung wurde nicht geändert, da schon vorher mit einer Leistung gearbeitet wurde, die im Dauerbetrieb nicht erhöht wurde, um die Lebensdauer des Lasersystems nicht zu beeinträchtigen.

Die größte ^{129}Xe Polarisation ergab sich bei Xenonpartialdrücken unter 10 mbar und Stickstoffpartialdrücken um 90 mbar bei einer Zelltemperatur zwischen 90° und 110° C, wobei diese vom Oxidationszustand des Rubidiums abhängt. Die optimale Temperatur wurde so bestimmt, daß die Laserlichtabsorption bei abgeschaltetem Pumpmagnetfeld zwischen 80 und 85% lag. Bei eingeschaltetem Feld und der optimalen Gaszusammensetzung (s. unten), d.h. der größten ^{129}Xe Polarisation beträgt die Lichtabsorption 20 bis 30%.

In Abbildung 4.6 a) ist die Abhängigkeit der ^{129}Xe Polarisation von der Gaszusammensetzung in der Polarisationszelle bei der zuletzt beschriebenen Vorgehensweise dargestellt. Der Gasgesamtdruck in der Zelle wurde konstant bei 100 mbar gehalten, der Xenonpartialdruck wurde zwischen 0,5 und 76 mbar variiert. Dabei wurde die Zelle zuerst mit Xenon befüllt und danach bis zu einem Gasgesamtdruck von 100 mbar mit Stickstoff aufgefüllt. Diese Vorgehensweise bei der Gasmischung hat sich als notwendig herausgestellt, da die Gase (Xe und N₂) nur in wenigen Minuten effektiv

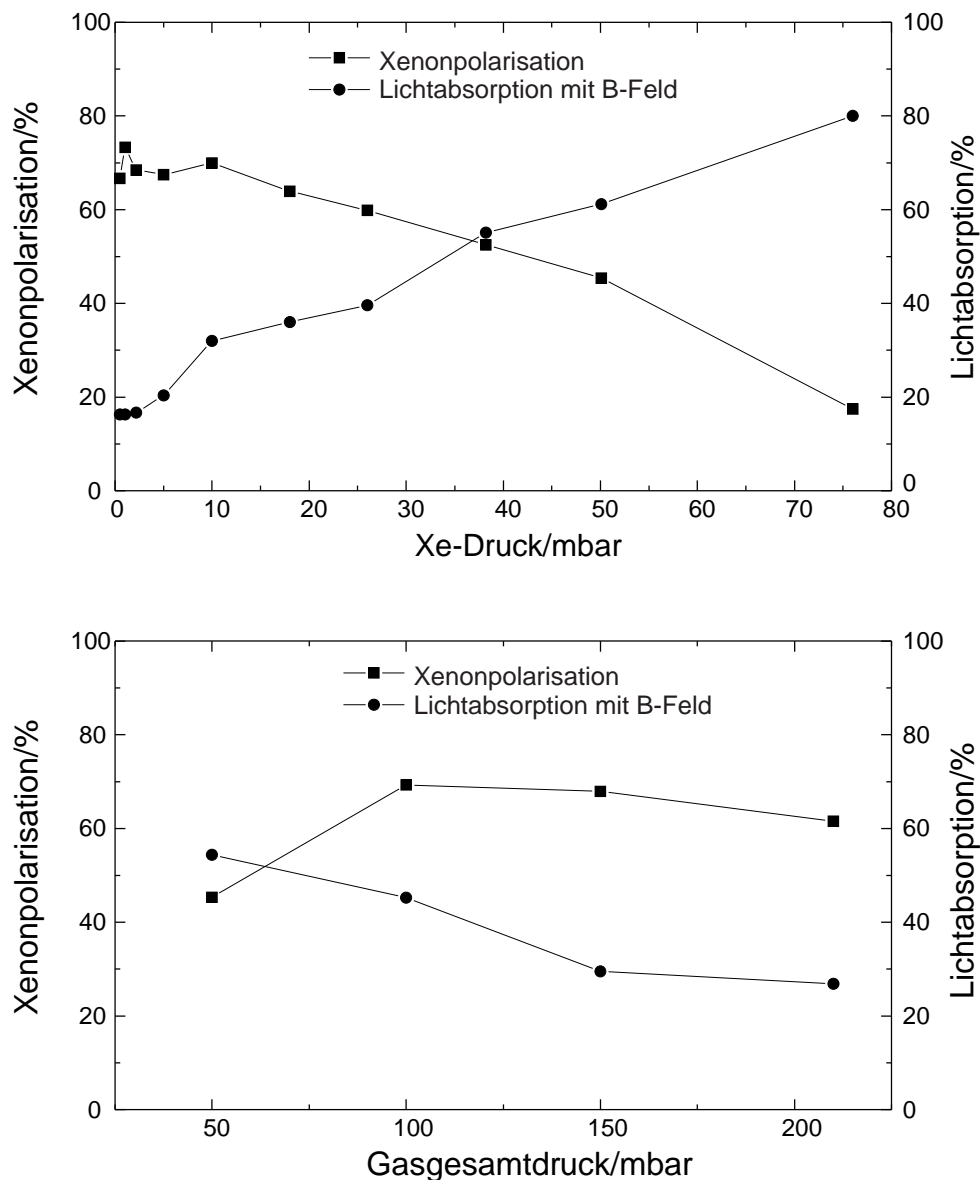


Abbildung 4.6: a) Xe-Polarisation und Lichtabsorption in Abhängigkeit vom Xenonpartialdruck bei festem Gasgesamtdruck von 100 mbar und einer Zelltemperatur von 110°C . Die Polarisationszelle wurde vollständig mit dem Laserstrahl ausgeleuchtet. Die Lichtabsorption wurde bei eingeschaltetem Pumpmagnetfeld von 10 G bestimmt. b) Xe-Polarisation und Lichtabsorption in Abhängigkeit vom Stickstoffpartialdruck bei einem Xenonpartialdruck von 10 mbar und einer Zelltemperatur von 107°C .

durchmischt sind, wenn annähernd gleich große Gasmengen in einem Druckbereich um je 50 mbar eingesetzt werden. Ansonsten betragen die Durchmischungszeiten wegen der vielen langen, dünnen Zuleitungen des Durchmischbereichs der Vakuumapparatur bis

zu mehreren Stunden. Dieser Effekt ist bei stark unterschiedlichen Gasdrücken besonders gewichtig. Um diese langen Wartezeiten zu umgehen, wurde die Polarisationszelle direkt mit Xe und danach mit N₂ befüllt.

Aus der Messung (s. Abbildung 4.6 a)) ist zu entnehmen, daß die maximale ¹²⁹Xe Polarisation bei einem Xenonpartialdruck zwischen 0,5 und 10 mbar erreicht wird. Die Verringerung der ¹²⁹Xe Polarisation bei Xenonpartialdrücken, die größer als 70 mbar sind, resultiert aus dem dann immer kleiner werdenden Stickstoffpartialdruck und der damit verbundenen Verringerung des Quencheffekts, dieser Effekt wird bei Stickstoffpartialdrücken unter 30 mbar ausschlaggebend. Desweiteren ist zu beobachten, daß bei Zunahme der Xenonatome die Rubidiumatome stark depolarisiert werden, da die Laserlichtabsorption durch die Rubidiumatome bei eingeschaltetem Pumpmagnetfeld mit größer werdendem Xenonpartialdruck sehr stark zunimmt. Das geschieht schon in einem Druckbereich, in dem noch ausreichend Stickstoffgas zum Quenchen vorhanden ist. In diesem Bereich müßte mehr Laserleistung vorhanden sein, um eine größere Rb und somit auch größere ¹²⁹Xe Polarisation zu erreichen.

In Abbildung 4.6 b) ist die Abhängigkeit der ¹²⁹Xe Polarisation vom Gasgesamt- druck dargestellt. Der Xenonpartialdruck wurde bei 10 mbar konstant gehalten, nur der Stickstoffpartialdruck wurde zwischen 40 und 200 mbar variiert. Das Maximum der ¹²⁹Xe Polarisation liegt mit $P_z(^{129}\text{Xe})=0,7$ bei einem Gasgesamt- druck von 100 mbar in der Polarisationszelle. Zu niedrigeren Drücken hin, fällt die Xenonpolarisation rasch ab. Der Abfall der ¹²⁹Xe Polarisation bei höherem Druck (größer 100 mbar) hängt mit der Lebensdauerverkürzung der van-der-Waals Moleküle durch die häufigeren Stöße mit den Stickstoffmolekülen zusammen. Dadurch wird die Zeit für den Spin Austausch stark verkürzt. Die Spintransferate durch Zweikörperstöße ist in diesem Druckbereich nicht groß genug, um den Polarisationsverlust durch die geringere Lebensdauer der van-der-Waals Moleküle auszugleichen.

Die Aufpolarisationszeit T_{pol} beträgt bei bestmöglicher Ausleuchtung der Polarisationszelle und der optimalen Temperatur etwa 11 s. Die in der Nachweis- zelle mit den so bestimmten Parametern gemessene ¹²⁹Xe Polarisation liegt bei 60 %. In der Polarisationszelle ist diese allerdings noch größer, denn durch den Transport der Nachweis- zelle zum NMR-Magneten gehen etwa 5% der Polarisation verloren. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß in der Polarisationszelle immer noch ein nicht optisch gepumptes Volumen vorhanden ist, das teilweise in die Nachweis- zelle transferriert wird. Dieses Volumen wird durch die Glasverbindung der Polarisationszelle zum Ventil, das die Nachweis- von der Polarisationszelle trennt, und das Ventil selbst bestimmt. Schätzt man diese beiden Prozesse zu 1,05 für den Transferverlust und $1,1 \pm 0,1$ für den Verlust durch das optisch nicht gepumpte Volumen ab, so ergibt sich für die ¹²⁹Xe Polarisation in der Pumpzelle ein Wert von $0,7 \pm 0,07$.

Eine ausführliche Diskussion dieser Parameterbestimmung und der Polarisationsbestimmung findet sich in der während dieser Doktorarbeit angefertigten Diplomarbeit von Ruth [34].

4.2 Xe/N₂ Trennverfahren

Wie aus dem bisherigen Teil dieses Kapitels hervorgeht, wird bei der ^{129}Xe Polarisation Stickstoff (N₂) zum einen als Quenchgas und zum anderen als dritter Stoßpartner bei der Bildung der van-der-Waals Moleküle benötigt. Für die Oberflächenuntersuchungen mit ^{129}Xe NMR stellt der im Gasgemisch vorhandene Stickstoff einen nicht zu unterschätzenden Störfaktor dar. Denn Stickstoff adsorbiert - je nach Substrat chemisorbiert es auf diesem schon bei Raumtemperatur - auf Metallen. Auf der in dieser Arbeit in Kapitel 5 untersuchten Ir(111) Einkristalloberfläche adsorbiert N₂ bei Temperaturen unter 200 K [40]. Da zur Xenonadsorption die Oberflächentemperatur unter 100 K liegen muß, ist es notwendig den Stickstoff aus dem Gasgemisch, mit dem die Oberfläche belegt werden soll, zu entfernen, da die saubere Oberfläche und nicht eine undefiniert vorbelegte Oberfläche mit ^{129}Xe NMR untersucht werden soll. Es muß also eine Möglichkeit gefunden werden, die die Trennung von Xenon und Stickstoff gestattet, ohne die ^{129}Xe Polarisation zu zerstören. Ein weiterer Aspekt der Trennung ist die spätere Verwendung von Isotopen angereichertem Xenon. Dieses sollte so gut wie möglich aufgrund des sehr hohen Preises in Reinstform rückgewinnbar sein.

4.2.1 Die Trennung

Bei dem Trennungsverfahren wurde der große Dampfdruckunterschied von Xenon und Stickstoff bei 77 K ausgenutzt. Der Dampfdruck von Stickstoff bei dieser Temperatur beträgt 1 bar der von Xenon 10^{-2} mbar [41]. Wie in Abbildung 4.7 dargestellt, wird das Gasgemisch durch eine Kühlfalle, die auf 77 K gekühlt wird, gepumpt. Dabei friert das Xenongas aus. Das Stickstoffgas wird wegen seines großen Dampfdrucks abgepumpt. Das Funktionieren dieser Trennungsmethode wurde in einer UHV Apparatur mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) überprüft. Dazu wurde die Gaszusammensetzung einer Probe nach der Trennung mit der einer Referenzprobe, in der das ursprüngliche Gasgemisch, das aus 50 mbar N₂ und 50 mbar Xe bestand, vorhanden war, verglichen. Das Gasgemisch wurde an das Gaseinlaßsystem einer UHV-Apparatur angeschlossen, der Glasfinger wurde mit flüssigem Stickstoff auf 77 K gekühlt, das Xenon ausgefroren und der Stickstoff mit einer Vorpumpe etwa 30 s abgepumpt. Nach dem Abstellen der Vorpumpe und dem Auftauen des Xenons wurde dieses in die UHV-Kammer (Druckregulierung auf $3 \cdot 10^{-6}$ mbar) zur Analyse mit dem QMS eingelassen.

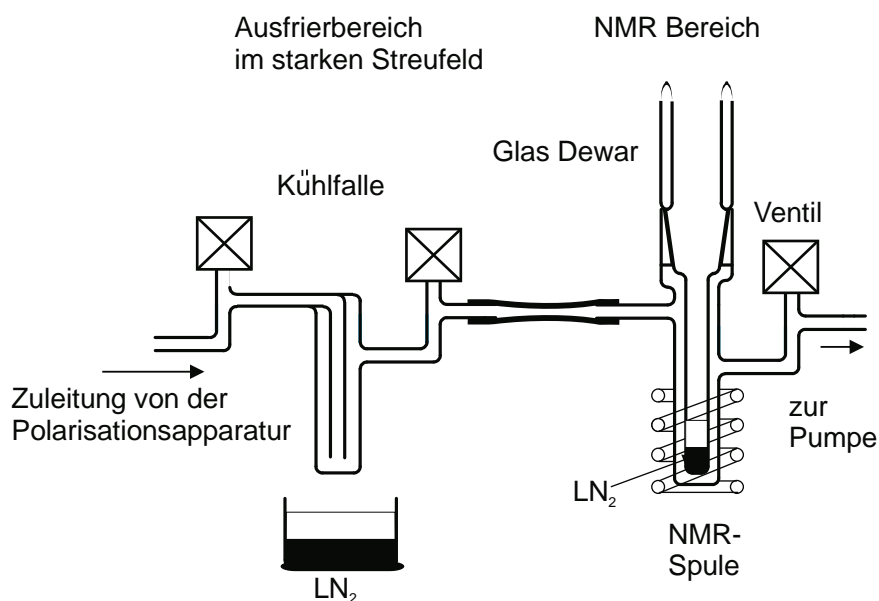


Abbildung 4.7: Aufbau zur Xe/N_2 -Trennung. Im linken Teil der Übersichtszeichnung ist der Ausfrierbereich, im rechten Teil die im Probenkopf befindliche Glasapparatur dargestellt. Das Gasgemisch wird von der Polarisationsapparatur durch die Kühlfalle gepumpt.

In Abbildung 4.8 sind die mit dem QMS gemachten Aufnahmen gezeigt.

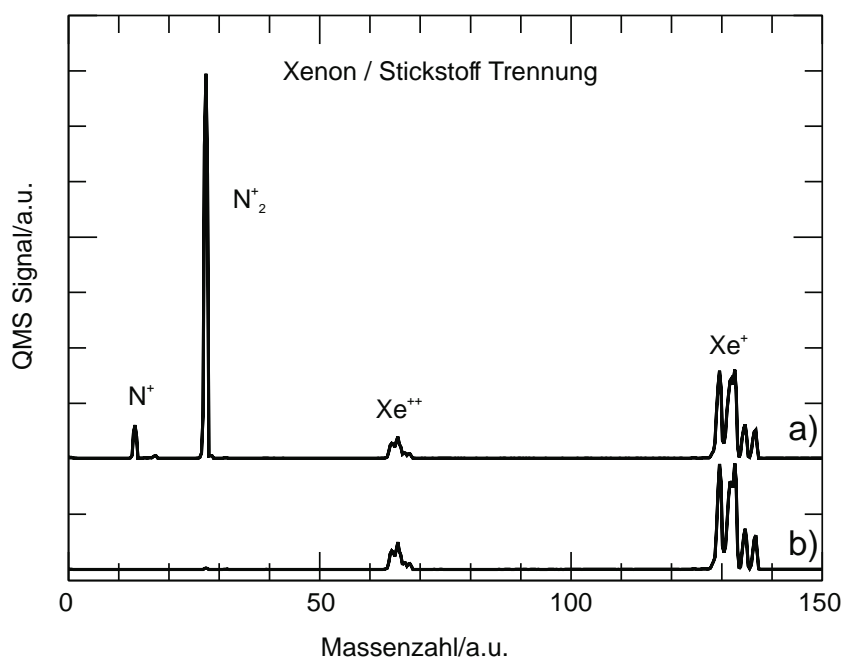


Abbildung 4.8: a) QMS-Signale von einer 50 mbar $\text{Xe}/50$ mbar N_2 -Mischung, wie sie zur Polarisation verwendet wird und b) von der gleichen Mischung nach einem Ausfrierzyklus des Xenons.

Es ist offensichtlich, daß nach der Trennung fast kein Stickstoff mehr vorhanden war. Es wurde ein Verhältnis von Xe zu N_2 von 400:1 festgestellt. Durch mehrmalige Anwendung des Trennverfahrens sollte es möglich sein, dieses noch zu verbessern.

Polarisationserhalt nach der Trennung

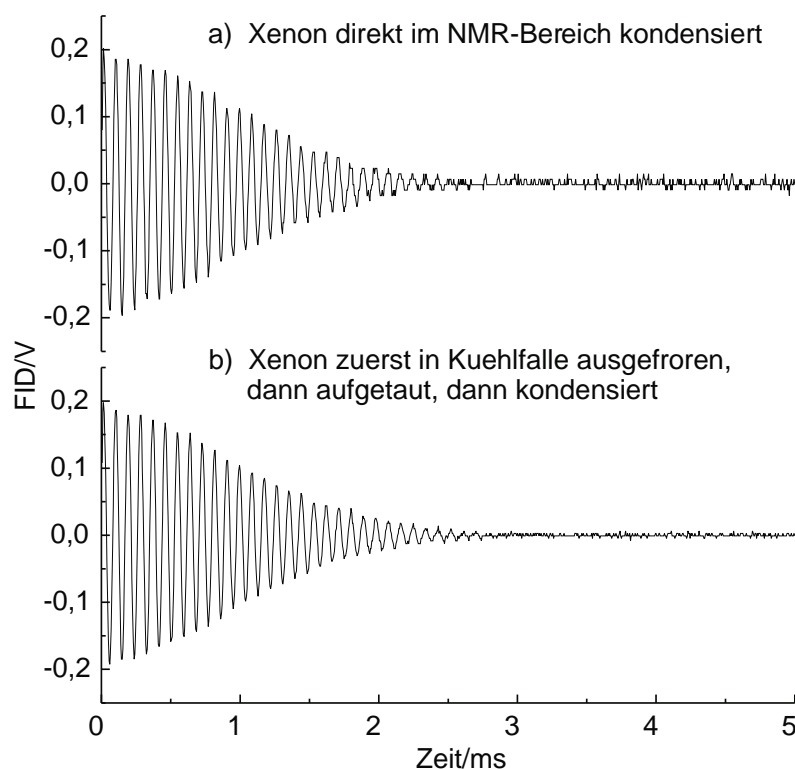


Abbildung 4.9: FID-Signale a) von direkt ausgefrorenem polarisiertem Xenon b) von polarisiertem Xenon, nachdem es erst in der Kühlfalle ausgefroren, der Stickstoff abgepumpt und das Xenon dann in der Spulenregion ausgefroren wurde. Die Amplituden zeigen keine sichtbaren Unterschiede. Der Unterschied im Rauschen ist ein arte fact der Messung.

Der Polarisationserhalt wurde überprüft, indem das Gasgemisch durch den 6 m langen Schlauch über die Kühlfalle, die sich im starken Streufeld des Magneten befand, in die Nachweisregion gepumpt und dort an dem Glasfinger der Glasapparatur bzw. zuerst in der Kühlfalle und nach dem Auftauen in dieser am Glasfinger ausgefroren wurde (Abbildung 4.7). Der Glasfinger hatte beim Ausfrieren des Xenons in der Kühlfalle Raumtemperatur und wurde erst nach dem Abscheiden des Xenons in der Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Menge des Gasgemisches war bei beiden Verfahren gleich groß und auch die Polarisation konnte auf 2% genau reproduziert werden.

Betrachtet man die Anfangsamplituden der beiden FIDs in Abbildung 4.9, so ist kein wesentlicher Unterschied in ihren Höhen zu erkennen. Auch in Experimenten, bei denen das polarisierte Xenon mehrmals auf dem Glasfinger ausgefroren und wieder aufgetaut wurde, waren die NMR Signale nicht wesentlich von denen, die nach einmaligem Ausfrieren in der Nachweisregion aufgenommen wurden, verschieden.

4.2.2 Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse

In diesem Kapitel wurde gezeigt, daß es möglich ist ^{129}Xe Polarisationsgrade bis zu $P_z(^{129}\text{Xe}) = 0,7$ experimentell zu erreichen und zu reproduzieren. Damit ist der Kernspinpolarisationsgrad gegenüber dem thermischen Polarisationsgrad des ^{129}Xe bei tiefen Temperaturen und einem Magnetfeld von 2 T um mehr als 4 Größenordnungen gesteigert worden. Desweiteren ist es gelungen den Stickstoff, der sich bei den späteren Experimenten im UHV aus oben genannten Gründen als störend erweisen würde, aus dem Gasgemisch, das bei dem Polarisationsverfahren benötigt wird, zu entfernen, ohne daß dabei die Polarisation des ^{129}Xe verringert wird.

Kapitel 5

Empfindlichkeitsstudie zur ^{129}Xe NMR auf Einkristalloberflächen

Eine der wichtigsten Fragestellungen im Hinblick auf die ^{129}Xe NMR-Untersuchungen von Einkristalloberflächen ist, ob es überhaupt möglich ist, NMR Untersuchungen an den maximal zur Verfügung stehenden $0,5 \cdot 10^{15}$ adsorbierten Xenon Atomen - das entspricht einer Monolage auf einer Pt(111) Einkristalloberfläche [33] - durchzuführen. Wie schon erwähnt benötigt die konventionelle Festkörper-NMR etwa 10^{17} - 10^{19} Kerne [7]. Mit kernspinpolarisiertem ^{129}Xe wird eine Sensitivitätssteigerung von vier Größenordnungen erreicht. Das würde in etwa der Zahl der Xenonkerne, die eine Monolage bilden, entsprechen. Aber auch nach einer Steigerung des Polarisationsgrades des ^{129}Xe sollte es nach NMR Lehrbuchmeinung, wenn man die betreffenden Abschnitte das erste Mal liest, nicht möglich sein, ein NMR-Signal von einer Probe, die nur eine Fläche - aber keine Volumenausdehnung hat, zu erhalten [8]. Auf diesen Punkt wird im ersten Abschnitt dieses Kapitels eingegangen. Wenn diese Lehrbuchmeinung allerdings tiefergehend betrachtet wird, zeigt sich, daß die Abhängigkeit des Signals von einer Volumenausdehnung der Probe nur eine Scheinabhängigkeit darstellt. Auch die im weiteren Verlauf dieses Kapitels vorgestellten NMR Messungen an kondensiertem polarisiertem ^{129}Xe , das fast keine Volumenausdehnung besitzt, zeigen, daß dieser Sachverhalt auf den ersten Blick etwas zu einfach dargestellt ist. Es werden auf einer Oberfläche adsorbierte Xenonatome, deren Teilchenzahlen im Submonolagenbereich liegen und die keine Volumenausdehnung haben, mit einem Einzelschuß Experiment nachgewiesen. Im zweiten Teil des Kapitels wird die Untersuchung von Körpern mit unterschiedlichen Geometrien im NMR-Nachweisbereich mit NMR an dünnen polarisierten ^{129}Xe Filmen gezeigt, deren Volumenausdehnungen auch wieder vernachlässigbar klein sind.

5.1 Detektion eines Oberflächen NMR-Signals – „scheinbar“ nicht möglich

Entscheidend für die Detektion eines NMR-Signals ist nicht die absolute Signalgröße an sich, sondern das Signal-zu-Rausch Verhältnis (S/N). Dieses macht eine Aussage über die Möglichkeit, ein NMR-Signal vom Hintergrundrauschen zu trennen.

Nach einschlägiger NMR-Literatur, u.a. nach [8], bestimmt sich das S/N aus folgender Gleichung:

$$\frac{S}{N} = \frac{\pi}{f} \left[\frac{1}{2} \eta \left(\frac{\nu}{\Delta\nu} \right) Q \left(\frac{\chi_0^2 H_0^2 V_P}{kT} \right) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (5.1)$$

wobei f ($f > 1$) die Rauschzahl des Verstärkers berücksichtigt. η stellt den Füllfaktor dar. Für diesen gilt $\eta \cong \frac{V_P}{V_S} = \frac{\text{Probenvolumen}}{\text{Spulenvolumen}}$. ν steht für die Meßfrequenz, $\Delta\nu$ für die Bandbreite des Empfangssystems, Q für die Güte des Resonanzkreises und H_0 für das statische (äußere) Magnetfeld. χ_0 ergibt sich aus der Beziehung $\chi_0 = \frac{n\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3kT}$, dabei geben n die Dichte der Kernspins, γ deren gyromagnetisches Verhältnis und I den Kernspin an.

Bei der Untersuchung von Einkristalloberflächen oder Oberflächen, die aus wenigen Monolagen der zu untersuchenden Substanz bestehen oder mit wenigen Monolagen dieser belegt sind, so wie die Proben in diesem Kapitel, ist das Probenvolumen vernachlässigbar klein, d.h. $V_P \cong 0$. Nach Gleichung 5.1 ergibt sich dann für das S/N der Wert Null. Aus diesem Grund sollte die Detektion eines NMR-Signals von Proben ohne Volumenausdehnung nicht möglich sein. Setzt man allerdings die Ausdrücke für η und χ_0 in Gleichung 5.1 ein, so ergibt sich für das S/N Verhältnis folgende Abhängigkeit:

$$\frac{S}{N} = \frac{\pi}{f} \left[\frac{1}{2} \frac{1}{V_S} \left(\frac{\nu}{\Delta\nu} \right) Q \frac{1}{kT} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot n \cdot V_P \frac{\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3kT} H_0. \quad (5.2)$$

Das Produkt $n \cdot V_P$ läßt sich auch ausdrücken durch die Gesamtzahl der Kernspins n_{tot} , daraus folgt, daß $\frac{S}{N} \sim \left(\frac{1}{V_S} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot N_{tot}$ gilt. Danach ist das Verhältnis S/N nur scheinbar vom Probenvolumen V_P abhängig. Es sollte also möglich sein bei ausreichend großer Zahl der Kernspins N_{tot} ein NMR-Signal zu erhalten. Dabei muß aber berücksichtigt werden, daß das Spulenvolumen V_S so klein wie möglich gehalten werden sollte.

Im Rahmen einer Diplomarbeit [26] wurde das von einer konstant magnetisierten kreisrunden Fläche in einer Spule induzierte Signal mit dem Ziel bestimmt, eine geeignete Spulenanordnung zur Detektion eines NMR-Signals mit einem möglichst großen S/N von einer flächigen ^{129}Xe Probe zu erhalten. Berechnet man das Verhältnis der Signal-zu-Rausch Verhältnisse einer flächenhaften Probe und einer Probe mit Volumenausdehnung, so erhält man $\left(\frac{S}{N} \right)_{Fl.} / \left(\frac{S}{N} \right)_{Vol.} = \frac{1}{2}$ [26]. Dabei wurden 10^{15} Kernspins als

gleichmäßig auf einer Fläche bzw. als gleichmäßig im gesamten Spulenvolumen verteilt angenommen.

Auch die in den folgenden Abschnitten vorgestellten Messungen zeigen, daß ein NMR-Signal von einer Probe mit Flächenausdehnung trotz eines nicht vorhandenen Probenvolumens durchaus detektierbar und vom Rauschen zu trennen ist. Gleichung 5.1 erweist sich demzufolge als zu einfach für Aussagen über die Möglichkeit zur Detektion von NMR-Signalen, da auf den ersten Blick nicht aus ihr hervorgeht, daß auch von einer aus Dipolen bestehenden Probe, die nur eine Flächenausdehnung hat, ein Signal in der NMR-Spule induziert wird und dieses durchaus vom Rauschen zu trennen ist.

5.2 Sensitivitätsuntersuchungen

5.2.1 Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung

^{129}Xe wurde mit der in Kapitel 4 beschriebenen Methode polarisiert. Dazu wurde ein Xe/N_2 Gasgemisch mit jeweils 50 mbar Partialdruck verwendet, wobei das Xenongas (natürliches Isotopengemisch) zu 26,44 % aus ^{129}Xe bestand. Die Polarisierung lag bei den vorgestellten Messungen im Bereich von $P_z(^{129}\text{Xe}) = 0,2 \pm 0,05$. Damit war diese um etwa $3 \cdot 10^4$ größer als die von thermisch polarisiertem Xenon in einem Magnetfeld von 2 Tesla bei 77 K. Durch gezielte Expansion in der Polarisationsapparatur wurde die im Experiment verwendete ^{129}Xe Teilchenzahl variiert und genau bestimmt. Durch einen 6 m langen Kunststoffschlauch (PFA) wurde das polarisierte Xenon zur Gewährleistung eines viskosen Flusses mit N_2 oder unpolarisiertem Xenon in eine Glasvakuumapparatur geschoben, die in verschiedenen Ausführungen speziell für die hier beschriebenen Experimente konstruiert wurde. Die mit einer Drehschieberpumpe evakuierbare Glasapparatur, die sich in der Nachweisregion des NMR-Spektrometers befand, ist in Abbildung 5.1 skizziert.

In der Apparatur befindet sich ein drehbarer und kühlbarer Glasfinger, von dem Exemplare mit unterschiedlicher geometrischer Form des Teils, der in der Nachweisregion sitzt und auf dem das Xenon kondensiert wird, existieren und eingesetzt wurden. Bei den Sensitivitätsuntersuchungen hatte dieser Teil eine zylinderförmige Geometrie. Das Abkühlverhalten auf der Vakuumseite des Glasfingers wurde bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff mit einem PT 100 Thermoelement untersucht. Nach sehr kurzer Zeit wurden Temperaturen unter 90 K erreicht, wobei wegen der Meßungenauigkeit die echte Temperatur noch um etwa 5 K niedriger gewesen ist. Dieser Wert wurde mit einem NiCrNi-Thermoelement bei Kühlung außerhalb des NMR-Magneten gemessen. Da dieses Thermoelement magnetisch ist, konnte es bei den NMR-Messungen nicht eingesetzt werden.

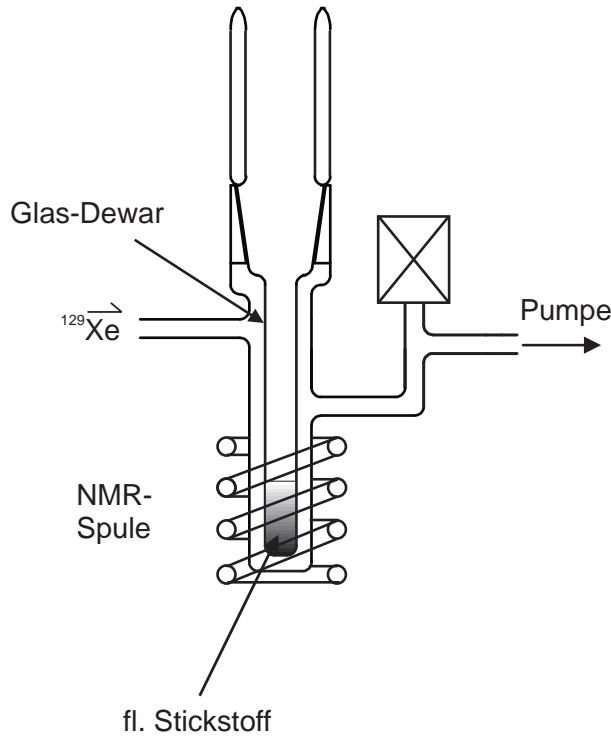


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Glasvakuumapparatur.

Die im folgenden vorgestellten Messungen wurden alle bei einem Magnetfeld der Stärke von 1,976776 T, einer Meßfrequenz von 23,2760 MHz und mit 90° Pulsen (Dauer $16 \mu\text{s}$) durchgeführt.

5.2.2 Der Nachweis kleiner Teilchenzahlen im Gas

In Abbildung 5.2 ist das NMR Spektrum einer Gas Probe mit genau $0,9 \cdot 10^{14}$ ^{129}Xe Atomen in der Nachweisregion gezeigt [14].

Die ^{129}Xe Polarisation bei diesem Experiment betrug $P_z(^{129}\text{Xe}) = 0,14$. Aus der Linienbreite dieses Spektrums von 70 Hz, der für eine Monolage Xenon angenommenen Linienbreite von 150 Hz - nur unter Berücksichtigung der Dipol-Dipol Wechselwirkung der Xenon Atome - und dem Signal-zu-Rausch Verhältnis (S/N) dieser Messung von 96, läßt sich ein S/N von 7,3 für eine Belegung einer Oberfläche mit $1 \cdot 10^{14}$ ^{129}Xe Atomen nach folgender Gleichung abschätzen:

$$\frac{S}{N} = 96 \frac{^{129}\text{XeAtome} P_z(^{129}\text{Xe})}{0,9 \cdot 10^{15} \cdot 0,14} \sqrt{\frac{70\text{Hz}}{\Delta\nu_{\text{FWHM}}}} \quad (5.3)$$

Unter der Annahme einer Xenonpolarisation von $P_z(^{129}\text{Xe}) = 0,7$, so wie sie gegen Ende dieser Arbeit erreicht wurde, ergibt sich nach Gleichung 5.3 sogar ein S/N von

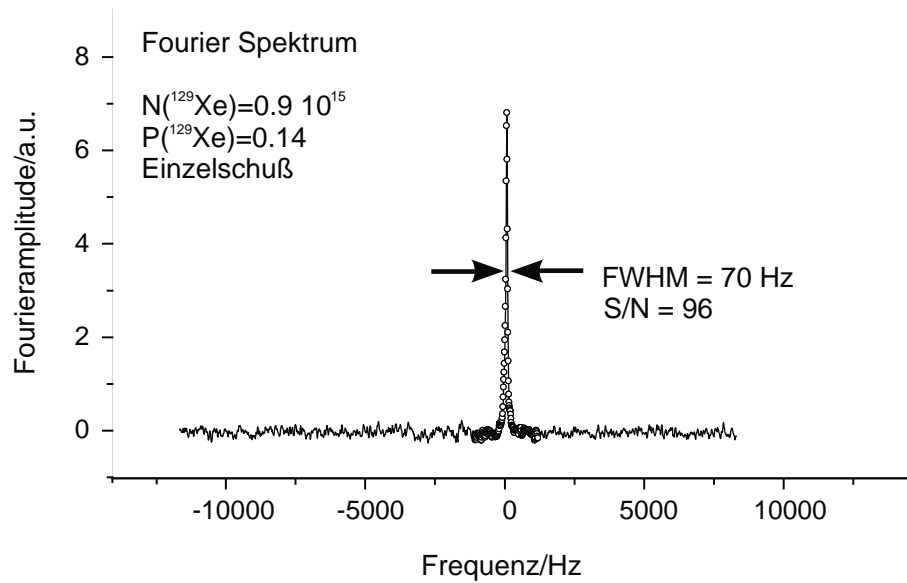


Abbildung 5.2: Fourier-NMR-Spektrum an einer verdünnten Gasprobe. Die Linienbreite und Teilchenzahl sind im Spektrum angegeben. Die Frequenzskala gibt die Verschiebung bzgl. der Referenzfrequenzen an. Entnommen aus [14].

36 für $1 \cdot 10^{14}$ ^{129}Xe Atomen und einer Linienbreite von 150 Hz.

Bei dem in Abbildung 5.3 dargestellten NMR Experiment an gezielt verringerten polarisierten ^{129}Xe Teilchenzahlen wurde das ^{129}Xe Gas nicht mehr mit einer Nachweiszone von der Polarisationsapparatur in den NMR-Nachweisbereich transportiert, sondern die gezielt variierte Xenon Menge wurde mit einem bar Stickstoffgas durch einen 6 m langen PFA-Schlauch in die Glasapparatur, die sich im NMR-Magneten befand, geschoben. Die eingesetzte ^{129}Xe Menge und das S/N Verhältnis ist jeweils neben dem Spektrum angegeben. Die Linienbreiten sind apparativ bedingt deutlich größer als bei dem in Abbildung 5.2 gezeigten Spektrum, das mit einem anderen Meßkopf aufgenommen wurde. Bei dieser Methode des Xenontransports ist zu berücksichtigen, daß nicht die gesamte eingesetzte Teilchenzahl in die Nachweisregion gelangt, da immer eine Durchmischung mit dem N_2 Gas stattfindet. Die nach Gleichung 5.3 abgeschätzte Teilchenzahl, die mit dieser Methode in die Nachweisregion gelangt, ist um einen Faktor zwischen 30 und 100 kleiner als die tatsächlich eingesetzte Xenonmenge.

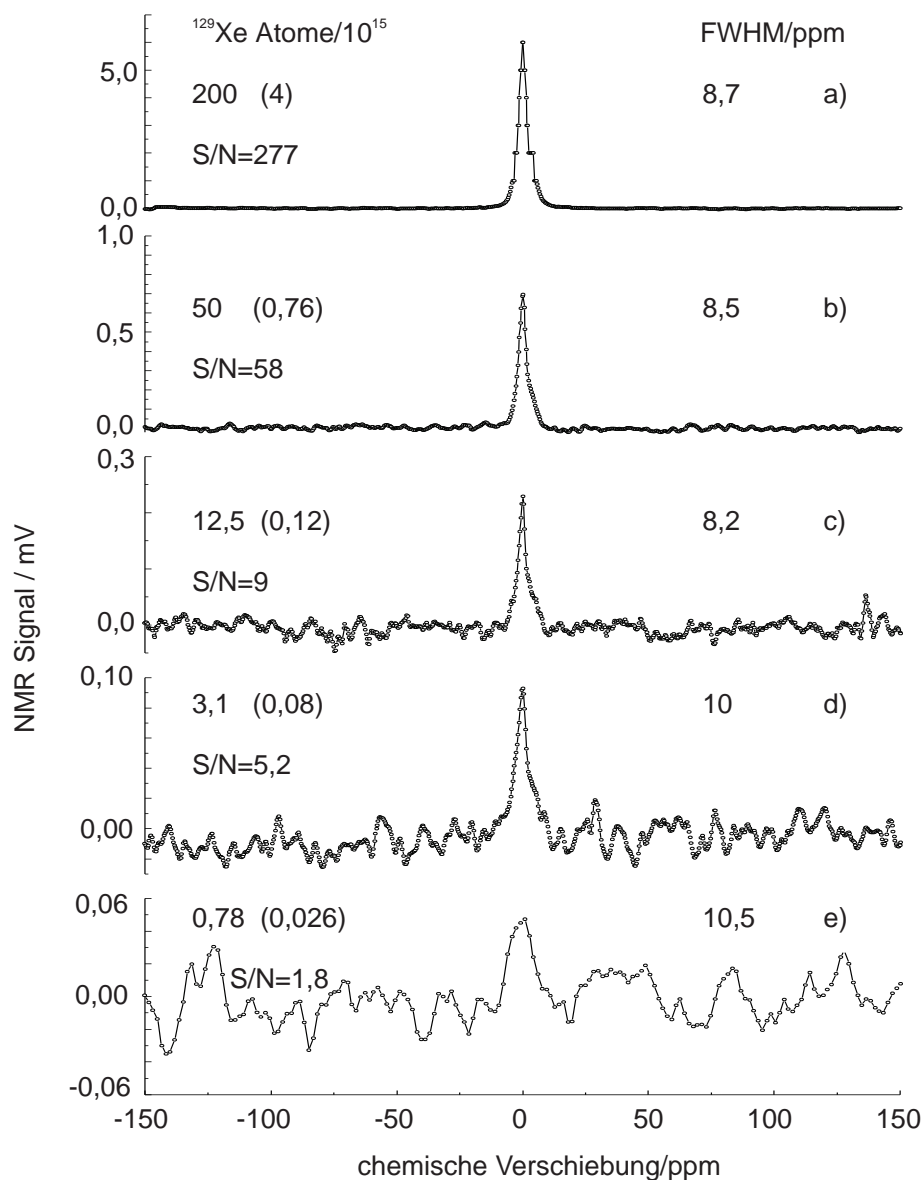


Abbildung 5.3: NMR-Spektrum von hyperpolarisiertem Xenongas in der Glasapparatur. Angegeben sind die eingesetzte Xenonmenge, bzw. in Klammern die abgeschätzte Xenonmenge, das S/N und die Linienbreite.

5.2.3 Sensitivitätsuntersuchungen am System polarisiertes ^{129}Xe kondensiert auf mit Xenon vorbelegtem Glas

Ziel der Messungen in diesem Abschnitt war, zu zeigen, daß es auch möglich ist, ein NMR-Signal von einer flächenhaften Probe zu erhalten. Desweiteren sollte die Nachweisgrenze des polarisierten ^{129}Xe in kondensierter Form bestimmt werden. Dazu

wurden Experimente mit unterschiedlich großen kondensierten ^{129}Xe Teilchenzahlen durchgeführt. Der mit flüssigem Stickstoff gekühlte Glasfinger wurde mit unpolarisiertem Xenon zur Erzeugung einer homogenen Oberfläche vorbelegt, von der mit Einzel-Puls Experimenten kein NMR Signal gemessen werden konnte. Das polarisierte Xenon wurde mit 300 mbar unpolarisiertem Xenon von der Polarisationsapparatur durch den PFA Schlauch in die Glasapparatur geschoben.

In Abbildung 5.4 a) - d) sind die NMR Signale des kondensierten polarisierten ^{129}Xe bei abnehmender Teilchenzahl eines Einzel-Puls Experiments dargestellt. Neben den Spektren ist die ^{129}Xe Teilchenzahl, das S/N, die Linienposition in Bezug auf die Gaslinie und die Linienbreite angegeben. Das S/N wurde als das Verhältnis der zweieinhalbfachen Peakhöhe zu der Amplitude des Rauschspektrums (Spitze zu Spitze) abgeschätzt [42]. Die chemische Verschiebung von 305 ppm in Bezug auf das Gassignal liegt im Bereich des für festes Xenon in der Literatur bekannten Wertes [15].

An dem Vergleich der Signal-zu-Rauschverhältnisse der Spektren c) und d) fällt auf, daß das Signal-zu-Rauschverhältnis bei einer kleineren ^{129}Xe Menge (d) größer ist als das bei der größeren ^{129}Xe Menge. Der Grund für diesen widersprüchlichen Effekt ist wahrscheinlich, daß bei c) eine geringere Zahl an polarisierten ^{129}Xe Atomen in der Nachweisregion ausgefroren wurde. Eine starke Schwankung des Xenonpolarisationsgrades ist auszuschließen, da der Polarisationsgrad während des Experiments sehr gut reproduzierbar war. Ein Problem bei der Belegung war, daß nicht genau kontrolliert werden konnte, ob der Glasfinger nur im Nachweisbereich gekühlt war. Die angegebenen Teilchenzahlen, die die Einlaßmenge in den Verbindungsschlauch zwischen der Polarisations- und der Glasapparatur angeben, sind nur als Obergrenze der tatsächlich nachgewiesenen Teilchen zu verstehen. Spektrum e) zeigt die Summation von vier 90° Pulsen, nachdem der Glasfinger jeweils neu mit ^{129}Xe Atomen belegt worden war. Die Einlaßmenge lag dabei jeweils bei $0,78 \cdot 10^{15}$ ^{129}Xe Atomen. Das S/N beträgt 14 bei vier Pulsen, d.h. bei einem Puls ergibt sich ein S/N von 7. Danach beträgt das S/N von $5 \cdot 10^{14}$ Xenonatonen bei einer Linienbreite von 900 Hz immer noch 5,1. Da, wie schon erwähnt, die hier angegebenen Teilchenzahlen die Obergrenze der in der Nachweisregion kondensierten ^{129}Xe Atome sind, ist davon auszugehen, daß das S/N der einer Monolage entsprechenden Teilchenzahl größer als 5,1 bei einer Linienbreite von 900 Hz ist. Diese Messungen zeigen, daß die Detektion von ^{129}Xe Atomen im Monolagen und Submonolagenbereich bei den hier vorhandenen Linienbreiten möglich ist.

Auffällig ist, daß die Linienbreite mit abnehmender Xenonmenge deutlich zunimmt. Selbst der kleinste Wert ist mit 440 Hz (Spektrum a)) wesentlich größer als der bei der hier vorliegenden Temperatur bekannte Wert von 300 Hz [15]. Ein Grund dafür könnte sein, daß möglicherweise geringe Mengen Wasser aus der nicht ausgeheizten Glasapparatur und dem PFA Schlauch mit dem Xenon kondensiert wurden. Somit erhält

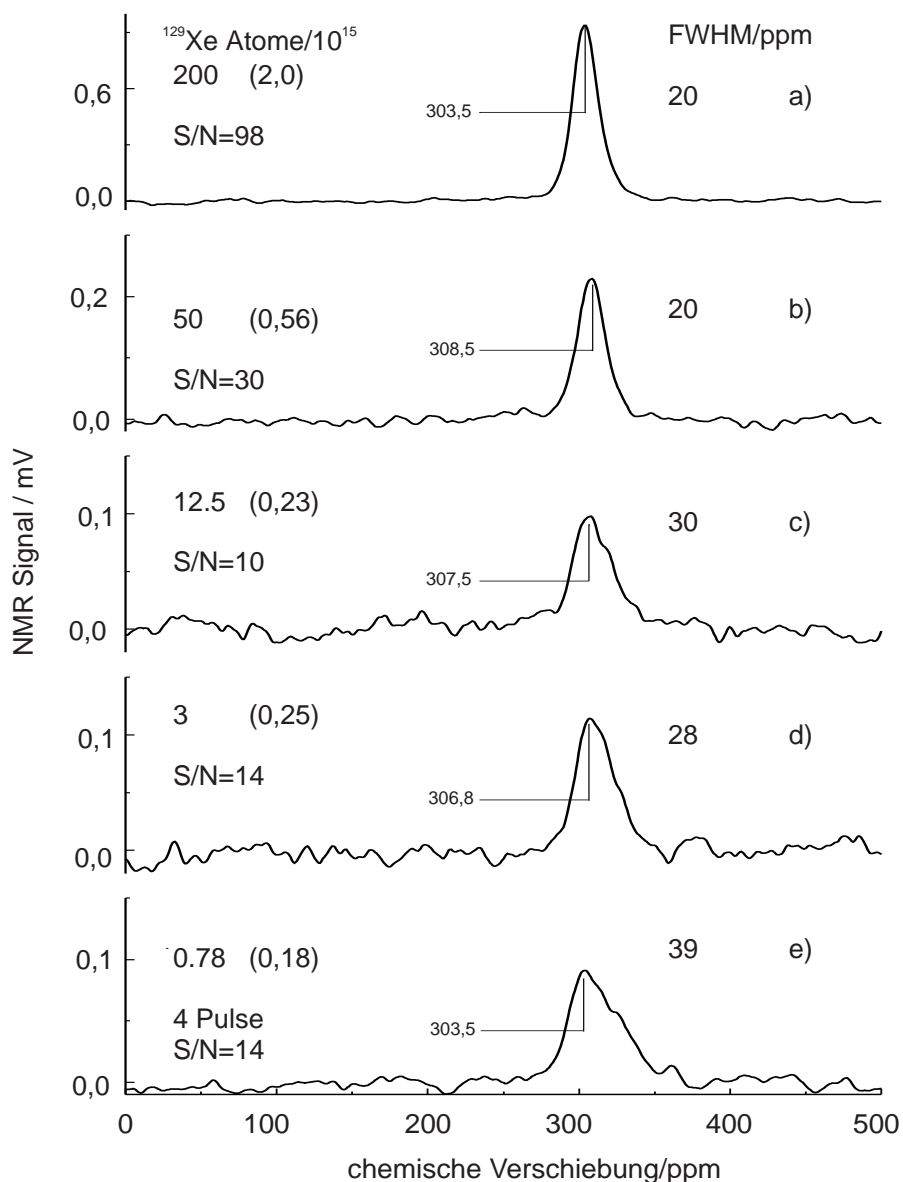


Abbildung 5.4: NMR-Spektrum von adsorbiertem hyperpolarisiertem Xenon auf einem mit unpolarisiertem Xenon vorbelegten Glasfänger. Die maximal eingelassene ^{129}Xe -Teilchenzahl, das S/N-Verhältnis, die Linienbreite und Linienposition bzgl. der Gaslinie sind in der Abbildung angegeben. In Klammern ist die nach Gleichung 5.3 abgeschätzte kondensierte Teilchenzahl genannt.

man eine kleine Protonendichte in dem kondensierten „Gemisch“. Das Dipolmoment der Protonen ist 4 mal größer als das von Xenon und auch der Abstand zwischen Xenon und Proton ist kleiner als der zwischen zwei Xenonatomen. Nimmt man an, daß die kondensierte Protonenmenge bei jedem Experiment gleichgroß war, so war die

Konzentration bei kleinen Xenonmengen bedeutend höher und die Beeinflussung der Linienbreite durch die Protonen stärker. Allerdings sollte die Linienverbreiterung, die aus diesem Effekt resultiert, symmetrisch zum Schwerpunkt der NMR-Linie sein. Vergleicht man insbesondere die Spektren 5.4 c) und e), so fällt auf, daß die Linie in e) nur in eine Richtung gegenüber der aus Spektrum c) verbreitert ist, nämlich zu größeren Werten auf der ppm-Skala hin. Ein anderer Effekt, der die Linienform beeinflusst, ist die von den Suszeptibilitäten des Glases und des Kühlmittels verursachte Magnetfeldänderung an der Außenseite des Glasfingers. Wenn Materie in ein Magnetfeld B_0 gebracht wird, ändert sich die magnetische Flußdichte im Raumbereich der Materie durch die Wechselwirkung des Magnetfeldes mit den Elektronen der Materie. Die Größe der Änderung der magnetischen Flußdichte ist spezifisch für die in das Feld eingebrachte Substanz. Die magnetische Suszeptibilität χ_m eines Stoffes wird aus der Differenz der relativen Permeabilität μ_r des Stoffes und des Vakuums $\mu_r = 1$ bestimmt:

$$\chi_m = \mu_r - 1. \quad (5.4)$$

Für die Suszeptibilität diamagnetischer Stoffe gilt $-10^{-4} < \chi_m < -10^{-9}$, für paramagnetische $10^{-6} < \chi_m < 10^{-4}$ und für ferromagnetische $\chi_m \gg 1$. Auf diesen Effekt, der in der makroskopischen Magnetisierung des Glases und des Kühlmittels begründet ist, wird im letzten Abschnitt dieses Kapitels noch genau eingegangen. Wegen der durch die Suszeptibilitäten verursachten Magnetfeldänderung an der Außenseite (Vakuumseite) des Glasfingers gibt es im NMR-Spektrum voneinander verschobene Linien, je nach Position des kondensierten Xenons auf dem Glasfinger. Wie in Abschnitt 5.3.2 gezeigt wird, gibt es auf dem zylindrischen Glasfinger zwei Adsorptionsplätze, die sich in der Lage des NMR Signals unterscheiden, nämlich die Flächen, deren Normalen parallel bzw. senkrecht zum äußeren Magnetfeld stehen. Bei kleineren Belegungen ist die Doppelpeakstruktur, die aus den unterschiedlichen Adsorptionsplätzen bzgl. des äußeren Magnetfelds resultiert, deutlich erkennbar. Der Abstand der Doppelpeaks (s. Abb. 5.8) liegt zwischen 25 und 30 ppm, wenn das Kühlmittel bei der Messung noch im Glasfinger vorhanden ist. Die Werte stimmen mit den Ergebnissen der Suszeptibilitätsuntersuchungen (s. Abschnitt 5.3.2) am zylinderförmigen Glasfinger überein. An welchen Positionen das Xenon kondensiert, ist nur sehr schwer kontrollierbar.

Die nach Gleichung 5.3 abgeschätzten im Nachweisbereich kondensierten Teilchenzahlen, unter der Annahme einer ^{129}Xe Polarisierung von $P_z(^{129}\text{Xe}) = 0,18$, sind in Abbildung 5.4 in Klammern angegeben. Auffällig ist, daß die so abgeschätzten Teilchenzahlen von der maximal möglichen kondensierten Teilchenzahl bei den Spektren a) und b) um etwa einen Faktor 100 abweichen und zwar sind die abgeschätzten tatsächlich kondensierten Teilchen um diesen Faktor zu niedrig. Erst bei kleineren „angebo-

tenen“ Teilchenzahlen wird die Abweichung geringer. Dieser Effekt ist nicht erklärt, da es nicht kontrollierbar war, wieviele Xenonatomkerne wirklich in der Nachweisregion kondensiert waren.

Weiterhin muß berücksichtigt werden, daß bei diesen Untersuchungen das natürliche Xenon Isotopengemisch verwendet wurde, das nur zu 26,44 Prozent aus ^{129}Xe besteht. Somit besteht auch eine Monolage auf einer Einkristalloberfläche nur aus $1,5 \cdot 10^{14}$ ^{129}Xe Atomen, was ein S/N von 1,3 ausgehend von der angegebenen Obergrenze an Xenonatomkernen aus dem Spektrum e) bedeutet. Die Verwendung von Isotopen angereichertem Xenon ist im Hinblick auf diese Anwendung sinnvoll, allerdings muß dabei berücksichtigt werden, daß mit steigendem Anteil des ^{129}Xe am Isotopengemisch wegen der wachsenden Zahl an Kerndipolmomenten in der Umgebung eines Probenkerns auch die Linienbreite ansteigt und dadurch das S/N wieder kleiner wird. Die Abhängigkeit der Linienbreite vom ^{129}Xe Anteil im Isotopengemisch ist bei [14] angegeben. Eine weitere Sensitivitätssteigerung läßt sich durch eine höhere ^{129}Xe Polarisierung erreichen.

5.2.4 Sensitivitätsuntersuchungen am System ^{129}Xe /Glas

In diesem Abschnitt werden NMR Messungen an direkt auf dem Glasfinger kondensiertem ^{129}Xe vorgestellt. Der Unterschied zwischen den in Abbildung 5.5 a) - d) gezeigten Spektren und den im vorherigen Abschnitt vorgestellten Messungen ist zudem, daß hier das polarisierte ^{129}Xe mit 1000 mbar Stickstoffgas in die Glasapparatur geschoben wurde.

Die geringere Empfindlichkeit bei den Messungen c) und d) gegenüber den entsprechenden Messungen in Abbildung 5.4 kann dadurch erklärt werden, daß nicht das gesamte Xenon durch das Nachschieben mit N_2 Gas in die Nachweisregion gelangte. Denn N_2 durchmischt mit dem Xenon, friert bei der eingestellten Temperatur nicht aus und verlangsamt somit die Diffusion des polarisierten ^{129}Xe aus dem Schlauch in die Glasapparatur. Eine weitere Auffälligkeit sind die Verschiebungen der NMR Linien in den Spektren a) - c) um jeweils 10 ppm gegenüber den Positionen von festem Xenon in der Abbildung 5.4. Dieser Effekt konnte nicht geklärt werden. Die Annahme, daß der Druck, der auf das kondensierte Xenon durch das nicht kondensierte N_2 Gas ausgeübt wurde, zu Verspannungen im Xenoneis führte und somit eine andere Linienposition bewirkte, wurde genauer untersucht. Dazu wurde kondensiertes Xenon mit N_2 Partialdrücken zwischen 100 und 1000 mbar in 50 mbar Schritten auf den mit polarisiertem ^{129}Xe belegten Glasfinger gedrückt. Dabei konnte aber keine Linienverschiebung in Abhängigkeit vom N_2 Partialdruck festgestellt werden. Betrachtet man die Abbildungen 5.5 d) und e), so sieht man, daß die NMR Linien, die von sehr kleinen Xenon Belegungen kommen, um jeweils etwa 115 ppm gegenüber den Xe Festkörperlinien ver-

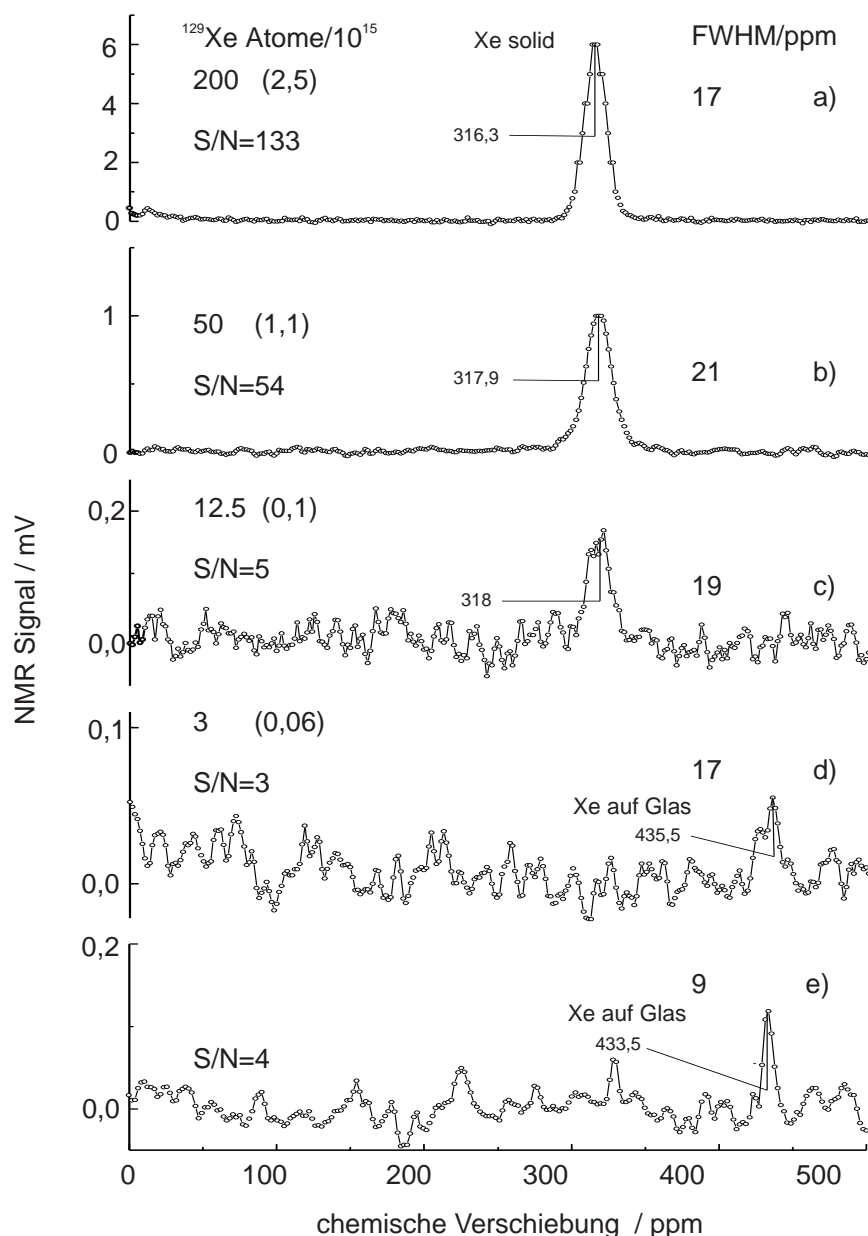


Abbildung 5.5: NMR-Spektrum von auf dem Glasfinger direkt adsorbiertem hyperpolarisiertem ^{129}Xe . Die maximal adsorbierte Teilchenzahl, das S/N-Verhältnis, die Linienbreite und die Linienposition bzgl. des Gassignals sind in der Abbildung angegeben. In Klammern ist die nach Gleichung 5.3 abgeschätzte kondensierte Teilchenzahl genannt.

schofen sind. Diese Linienposition wurde in mehreren Experimenten beobachtet. Das Spektrum e) wurde mit einem anderen Verfahren als d) aufgenommen. Das polarisierte Xenon wurde bei e) in der Polarisationsapparatur einmal expandiert und dann mit der

an der Glasapparatur angeschlossenen Vorpumpe in die Nachweisregion gepumpt. Es ist davon auszugehen, daß bei diesem Verfahren von der nach der Expansion vorhandenen Teilchenzahl ($50 \cdot 10^{15} \text{ }^{129}\text{Xe}$) nur ein geringer (aber unbekannter) Bruchteil auf dem Glasfinger in der Nachweisregion abgeschieden wurde. Die im Vergleich zu d) kleinere Linienbreite resultiert aus der höheren Temperatur des Glasfingers; zum Zeitpunkt der Aufnahme war bei e) das Kühlmittel gerade verdampft. Die große chemische Verschiebung ist als eine Eigenschaft einer Xenon Monolage, die auf Glas adsorbiert ist, interpretierbar. Diese tritt bei der Adsorption von polarisiertem Xenon auf unpolarisiertem Xenon nicht auf. Auch mit diesem Verfahren ist gezeigt worden, daß der Nachweis von polarisiertem Xenon, dessen Teilchenmenge im Submonolagenbereich liegt, von der Empfindlichkeit möglich ist.

5.3 Geometrieuntersuchungen

5.3.1 Theoretische Grundlagen

Jeder Körper besitzt eine magnetische Suszeptibilität χ_m . Diese resultiert aus der makroskopischen Magnetisierung des Körpers beim Einbringen in ein Magnetfeld. Wegen der Suszeptibilität wird das Magnetfeld im Raumbereich des Körpers verändert.

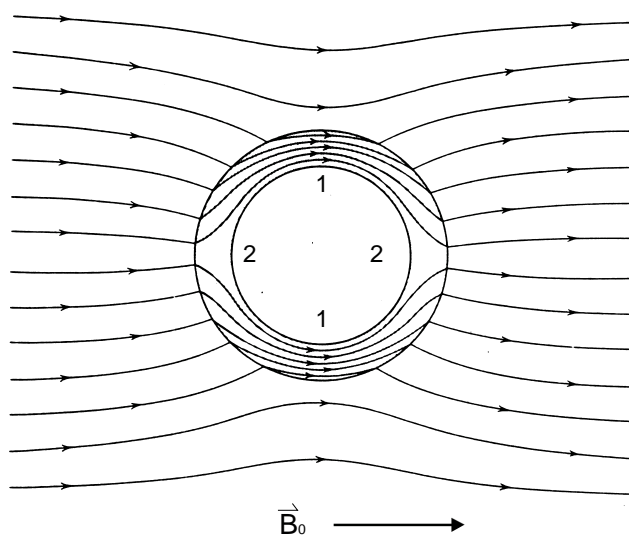


Abbildung 5.6: Darstellung des Suszeptibilitätseffekts eines zylindrischen Körpers beim Einbringen in ein Magnetfeld. Zur besseren Verdeutlichung ist hier der Effekt eines ferromagnetischen Materials gezeigt. Aus [43].

In Abbildung 5.6 ist dies für einen zylindrischen Körper, der allerdings aus ferromagnetischem Material besteht, dargestellt. Das Bild (aus [43]) ist gegenüber den in dieser Arbeit vorliegenden Effekten sehr stark übertrieben und soll nur der besseren Demonstration dienen. Die Suszeptibilitäten von dem verwendeten Glas und dem flüssigen Stickstoff als Kühlmittel sind um viele Größenordnungen kleiner als die eines Ferromagneten. Dennoch ist auch das Magnetfeld dann an verschiedenen Positionen des Rings, je nach Orientierung der betrachteten Position zum äußeren Feld, unterschiedlich groß. Bei Betrachtung der mit 1 und 2 gekennzeichneten Positionen fällt auf, daß das Magnetfeld 180° periodisch ist, d.h. es liegt eine $\cos(2\Theta)$ -Abhängigkeit vor.

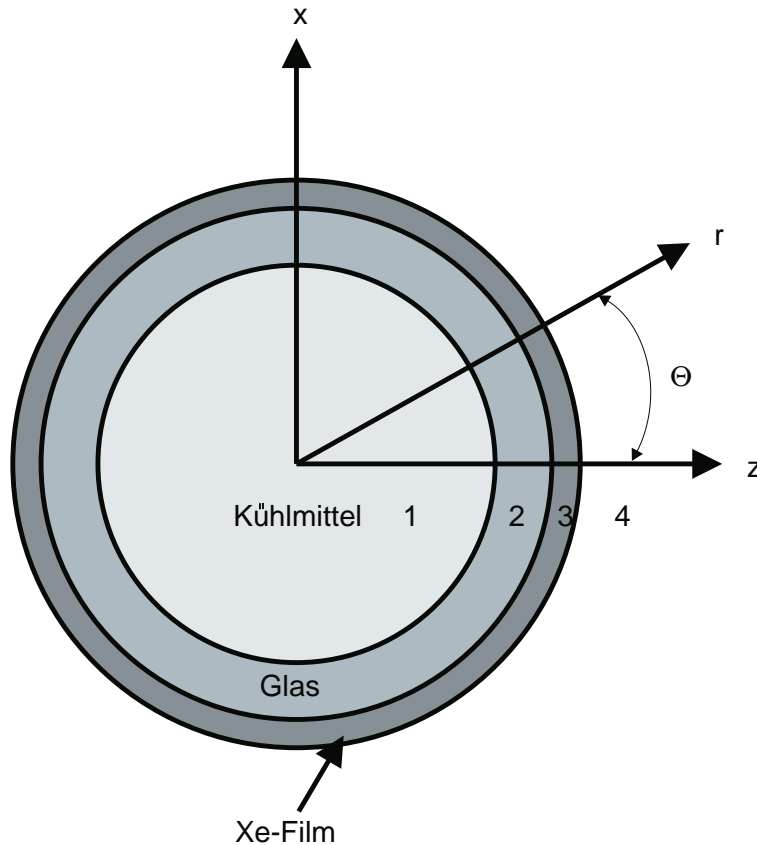


Abbildung 5.7: Suszeptibilitäts-Modell.

Die Suszeptibilität für einen zylindrischen Körper wird bei [44, 45] analysiert. Es wird angenommen, daß dieser aus konzentrischen Lagen unterschiedlichen Materials und Dicken, deren Suszeptibilitäten verschieden sind, besteht (siehe Abbildung 5.7). Die relative Änderung des Magnetfelds am äußeren Rand der Schicht i wird unter der Annahme von vier unterschiedlichen Lagen durch

$$\frac{H_i}{H_0} = \left[1 - \frac{1}{2}(\mu_i - \mu_4) \right] - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} a_j^2 (\mu_{j+1} - \mu_j) \cos(2\Theta) / r^2 \quad (5.5)$$

ausgedrückt. Wobei mit μ_i die relative Permeabilität der i -ten Schicht und mit a_j der Außenradius der j -ten Schicht bezeichnet sind. Mit $\cos(2\Theta)$ wird die Winkelabhängigkeit der Magnetfeldänderung beschrieben.

5.3.2 Experimente

Ein im NMR Nachweisbereich zylindrischer Glasfinger wurde in der evakuierten Glasapparatur mit einem dünnen Film aus polarisiertem ^{129}Xe bei tiefen Temperaturen belegt.

Bei der in Abbildung 5.8 a) dargestellten NMR-Messung befand sich flüssiger Stickstoff zur Kühlung in dem Glasfinger, in Abbildung 5.8 b) war der flüssige Stickstoff bei der Aufnahme des Spektrums gerade verdampft. In dem Spektrum der Abbildung 5.8 b) sind nur die Auswirkungen der Suszeptibilität des Glases auf die NMR-Linie zu erwarten. Die beiden mit 1 und 2 gekennzeichneten Maxima sind die Signale von Xenon, das auf der Glasfläche parallel bzw. senkrecht zur Richtung des äußeren Magnetfelds kondensiert war. Aus dem Abstand der beiden Peaks läßt sich nach Umformung der Gleichung 5.5 zu

$$\frac{\Delta H_3}{H_0} = -\frac{a_1^2}{a_3^2}(\mu_2 - \mu_1) - \frac{a_2^2}{a_3^2}(\mu_3 - \mu_2) \quad (5.6)$$

die Suszeptibilität des Glases $\chi_{m(\text{Glas})}$ berechnen. Setzt man für die Suszeptibilität von Xenon den Wert (im cgs System) $\chi_{Xe} = -43,9 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ [45], für $H_0 = 19767,76$ G, $\mu_1 = \mu_{\text{Luft}} = 1$, $a_1 = (4,0 \pm 0,2)$ mm, $a_2 = 5,0$ mm und $a_3 = 5,00004$ mm ein, so ergibt sich für $\chi_{m(\text{Glas})} = 25 \cdot 10^{-6} \pm 5 \cdot 10^{-6}$ (im SI-System). Dabei wurde die dimensionslose Größe $\chi_{m(Xe)} = -1,260 \cdot 10^{-6}$ (SI-System) unter der Annahme der Dichte von Xenon bei 4 K berechnet. Allerdings sind die Werte für die Radien a_i nur abgeschätzte Größen. Die Suszeptibilität von Quarzglas $\chi_{m(\text{Quarz})}$, einem Glas (fast) ohne Eisenverunreinigungen, beträgt $\chi_{m(\text{Quarz})} = (-1,5) \cdot 10^{-6}$. Vergleicht man diesen Wert mit dem von unserem Glas, so deutet der Unterschied auf Eisenverunreinigungen in dem hier verwendeten Glas hin.

Im Spektrum der Abbildung 5.8 a) ist der Abstand der beiden Peaks mit 29,5 ppm deutlich größer als unter 5.8 b). Auch die Breite der Gesamtlinie ist mit 53 ppm um 37 ppm größer als die von b). Ursachen für die Zunahme sind die niedrigere Temperatur und die Suszeptibilität des Kühlmittels. Die Suszeptibilität des als Kühlmittel verwendeten flüssigen Stickstoffs beträgt nach Gleichung 5.5 $\chi_{m(\text{Kühlm.})} = 30,5 \cdot 10^{-6}$ bei Verwendung von $\chi_{m(\text{Glas})} = 25 \cdot 10^{-6}$. Suszeptibilitätswerte sind in der Literatur für LN_2 nicht zu finden. Bedenkt man, daß die Suszeptibilität χ_m von festem Stickstoff bei 20 K $\chi_{m(N_{2,s})} = (-4) \cdot 10^{-7}$ beträgt, so sollte diese vom „reinen“ LN_2 auch nicht bedeutend

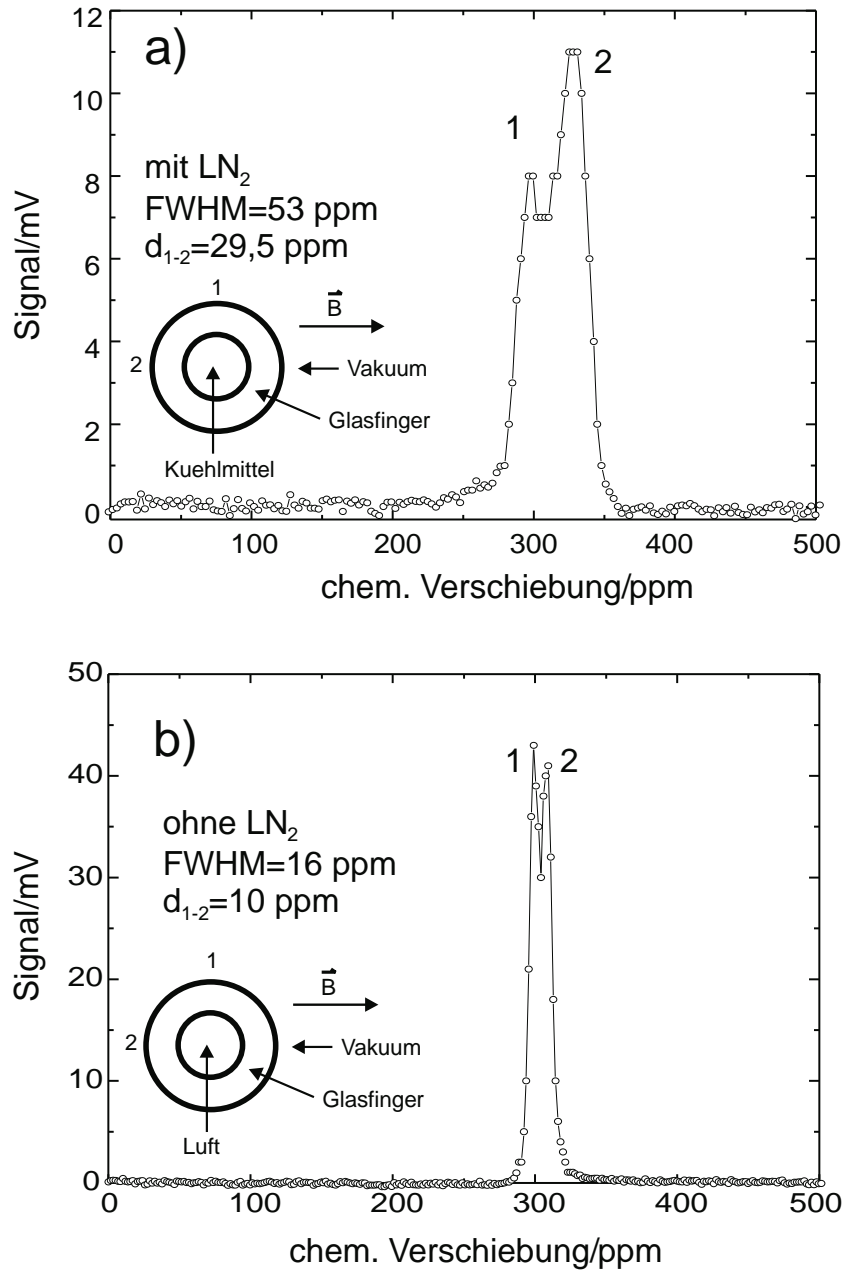


Abbildung 5.8: Kondensation eines hyperpolarisierten ^{129}Xe Films auf einem runden Glasfinger. Zu sehen sind die Suszeptibilitäts-effekte a) vom Glas und dem Kühlmittel bzw. b) von Glas. Die Doppelpeakstruktur lässt sich durch zwei verschiedene Adsorptionsplätze bzgl. des äußeren Magnetfelds erklären.

größer sein. Zu dem Unterschied zu der abgeschätzten Suszeptibilität $\chi_{m(\text{Kühlm.})}$ trägt der im LN_2 gelöste Sauerstoff bei, dessen Konzentration von der Zeit, die der LN_2 offen im Labor steht, abhängt. Bei dieser Messung lag der Sauerstoffanteil bei etwa 10 %, wenn man von $\chi_{m(\text{LO}_2)} = 360 \cdot 10^{-6}$ ausgeht [41].

Aus den Linienpositionen 1 und 2 und den berechneten Werten (aus Abbildung 5.8) bezüglich des äußeren Magnetfelds ist zu entnehmen, daß das Glas bzw. das Kühlmittel sich paramagnetisch verhalten. Bei Experimenten mit flüssigem Sauerstoff als Kühlmittel war die Linienverbreiterung so groß, daß ein NMR-Signal von dem kondensierten Xenon Film nur nach vollständiger Verdampfung des flüssigen Sauerstoffs zu beobachten war.

Mit dem in diesem Abschnitt vorgestellten Verfahren lassen sich magnetische Suszeptibilitäten verschiedener Materialien bestimmen, allerdings müssen zur exakten Bestimmung die Radien der Materialien genauer bekannt sein.

$\cos(2\Theta)$ -Abhängigkeit der NMR Linienposition

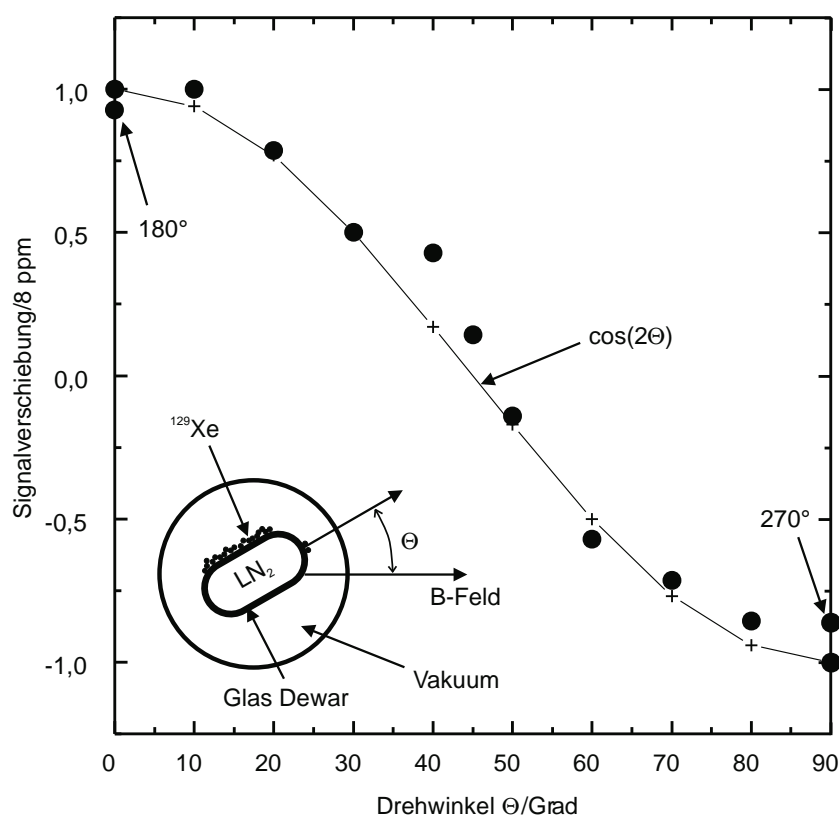


Abbildung 5.9: Kondensation eines hyperpolarisierten ^{129}Xe Films auf einem ovalen Glasfinger. Dargestellt ist die Linienverschiebung der NMR-Linie durch die Suszeptibilität vom Glas und dem Kühlmittel. Diese zeigt eine $\cos 2\Theta$ -Abhängigkeit.

Durch die Verwendung eines ovalen Glasfingers mit zwei breiten und zwei schmalen Seiten, wurde die $\cos(2\Theta)$ -Abhängigkeit der NMR Linienposition bei Variation der belegten Fläche bzgl. des äußeren Magnetfeldes experimentell nachgewiesen (siehe

Abbildung 5.9). Im Spektrum war immer nur eine NMR-Linie zu sehen, vermutlich von der breiten Seite. Diese Seite des gekühlten Glasfingers wurde mit polarisiertem Xenon belegt, danach wurde Winkel der Oberflächennormalen zum äußeren Magnetfeld in 10° -Schritten im Bereich von 0° bis 90° durch Drehen des Glasfingers unter Vakuum variiert. Die Peakpositionen bei 180° und 270° , die im Rahmen der Meßgenauigkeit mit den Positionen bei 0° und 90° übereinstimmen, demonstrieren, daß das Schieben der NMR-Linie nicht aus dem Vermessen von Feldinhomogenitäten aufgrund eines womöglich nicht ganz geraden Glasfingers sondern aus der $\cos(2\Theta)$ -Abhängigkeit resultiert.

5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde mit unterschiedlichen Experimenten gezeigt, daß auch ein NMR-Signal von einer flächenhaften Probe, deren Volumen vernachlässigbar klein ist, auflösbar ist. Zudem ist es gelungen, auf einer Oberfläche adsorbierte Xenonatome, deren Teilchenzahlen im Submonolagenbereich liegen, mit einem Einzelschuß Experiment nachzuweisen.

Kapitel 6

Substratuntersuchungen mit ^{129}Xe NMR

Metall Einkristalloberflächen sind mit konventionellen Oberflächenanalysemethoden mit adsorbiertem Xenon als Sonde (z.B. PAX) vielfach untersucht, so z.B. Xe/Pt [46], Xe/Al(111) [47], Xe/Pd(001) [48]. Ein großer Vorteil der Metalle ist, neben dem Aspekt, daß sie physikalisch sehr interessant sind, das Adsorptionsverhalten von Xenon auf deren Oberflächen. Xenon adsorbiert auf den meisten Metallen bei Temperaturen um 100 K, diese Temperatur ist ohne allzu großen technischen Aufwand mit einer Kühlung mit flüssigem Stickstoff zu erreichen. Dagegen wird für die Bildung einer Monolage Xe auf einer Si(111) 7×7 Oberfläche eine Temperatur von 60 K benötigt [49]. Untersuchungen (UPS) an auf einer Graphit(001) Oberfläche adsorbierten Xenonmultilagten wurden von Mandel et al. in einem Temperaturbereich von 30 bis 60 K durchgeführt [50]. Die Suszeptibilität der zur Untersuchung mit ^{129}Xe NMR verwendeten Metalle sollte allerdings klein sein, damit die Linienbreite durch die Suszeptibilitätsverbreiterung (s. Kapitel 5) nicht zu sehr vergrößert wird. Von entscheidender Bedeutung für die Durchführbarkeit der NMR-Experimente ist die longitudinale Relaxationszeit T_1 des auf der Substratoberfläche adsorbierten Xenons. Die T_1 -Zeit sollte so groß sein, daß sich die Oberfläche innerhalb dieser Zeit mit einer Monolage Xenon belegen läßt und eine Messung durchgeführt werden kann. Eine wesentlich kürzere T_1 -Zeit würde das Experiment deutlich erschweren.

Die bisherigen Erfahrungen in unserer Arbeitsgruppe sind auf Kernspinrelaxationsmessungen mit auf Metallen bzw. Halbleitern adsorbiertem Lithium und Natrium beschränkt. Bei diesen Systemen ist zu bedenken, daß mit dem Lithium ein im Gegensatz zum Xenon stärker wechselwirkendes Adsorbat aufgrund seiner stärkeren Bindung an das Substrat vorliegt. Deshalb könnte es sein, daß die T_1 -Zeiten des adsorbierten Xenons auf vergleichbaren Substraten nicht kleiner als die des Lithiums sind. Für

das System $^6\text{Li}/\text{Ru}$ ist die T_1 -Zeit in einem Temperaturbereich um 100 K etwa 10 s [4, 51], für das System $^6\text{Li}/\text{Si}$ 5 s [52]. Innerhalb dieser Zeiten sollte eine Belegung der Oberfläche mit polarisiertem Xenon und eine anschließende NMR-Messung an diesem problemlos möglich sein.

6.1 T_1 -Zeit Messungen an adsorbiertem Xenon

In der Literatur sind nur sehr wenige T_1 -Zeit Messungen an adsorbiertem Xenon zu finden, da vermutlich die meisten Autoren mehr an der chemischen Verschiebung des Xenons bei der Wechselwirkung mit unterschiedlichen Substraten interessiert sind. Neue [53] gibt eine T_1 -Zeit von 2 s für bei 100 K auf Graphon adsorbiertem Xenon an. Er vermutet, daß die Relaxationszeit nicht aus der Wechselwirkung des Xenons mit der Graphitoberfläche selbst resultiert, sondern von der Wechselwirkung mit auf der Oberfläche sitzenden paramagnetischen Verunreinigungen hervorgerufen wird.

Pietraß [54] schätzt die T_1 -Zeit für bei 123 K auf porösem Silizium adsorbierten hyperpolarisierten Xenon mit etwa 10 s ab. Ein möglicher Relaxationsmechanismus wird nicht erwähnt.

Bisher sind uns folgende T_1 -Zeiten von auf verschiedenen Substraten adsorbiertem Xenon bei Temperaturen unter 150 K bekannt:

- Xe/Pt-Cluster in Zeolithen, $T_1 \sim 10$ ms [21],
- Xe/Silica (SiO_2), $T_1 \sim 3$ s (eigene Messung),
- Xe/Graphon, $T_1 \sim 2$ s [53],
- Xe/porösem Silizium, $T_1 \sim 10$ s [54],
- Xe/Polytriarylcarbinol, $T_1 \sim 20$ s [10],
- Xe/Polyacrylic acid, $T_1 \sim 30$ s [55].

Auffällig ist, daß die T_1 -Zeiten auf den Nichtmetallen im Bereich einiger Sekunden liegen, während die T_1 -Zeit von auf einem Metall adsorbiertem Xenon bei etwa 80 K im Bereich von wenigen Millisekunden liegt. Mit dieser Messung beschäftigt sich wegen ihrer Wichtigkeit für die geplanten ^{129}Xe NMR-Messungen an Metall Einkristalloberflächen der nächste Abschnitt dieses Kapitels.

6.1.1 T_1 -Zeiten auf Metallen

Die einzige mir bekannte Untersuchung von auf Metallen adsorbiertem Xenon bezüglich der T_1 -Zeit wurde von Bifone durchgeführt [21]. Er hat auf Platinclustern adsorbiertes Xenon untersucht, wobei als Trägermaterial für die Cluster NaY-Zeolith verwendet wurde. Die Pt-Cluster sollen einen Durchmesser von 1 nm haben, bzw. aus 55 Platinatomen bestehen, und in den Hohlräumen des Zeolithen eingebaut sein. Bei dieser Anordnung können nur jeweils vier Xenonatome mit einem Cluster über die Porenöffnungen, die einen Durchmesser von 0,74 nm haben, zwischen den Hohlräumen wechselwirken. Die Messungen wurden mit thermisch polarisiertem Xenon durchgeführt. In einem Temperaturbereich zwischen 80 und 163 K wird ein etwa 1300 ppm breiter Peak beobachtet, der dem auf den Pt-Clustern adsorbiertem Xenon zugeschrieben wird. Als Ursache für die große Breite des Signals werden die Suszeptibilitätsunterschiede der verschiedenen Adsorptionsplätze auf den Pt-Cluster Oberflächen angesehen. Die von Bifone bestimmten T_1 -Zeiten bei tiefen Temperaturen für das adsorbierte Xenon liegen zwischen 10 und 20 ms. Gemessen wurden die Relaxationszeiten an einem um etwa 1200 ppm bzgl. des Gassignals verschobenen Peak des Spektrums. Das Experiment zeigt lineares Temperaturverhalten der T_1 -Zeiten von 80 bis 120 K. Ein möglicher Mechanismus, der solches Verhalten zeigt, ist Korringa-Relaxation. Daraus läßt sich auf eine Kopplung des Xenonkerns mit den Leitungsbandelektronen des Platins schließen und somit auf eine Wechselwirkung des Xenons mit dem Platin. Auf den Plätzen, die eine kleinere chemische Verschiebung gegenüber der Xe Gaslinie zeigen, ist das Verhalten der T_1 -Zeit in Abhängigkeit der Temperatur allerdings nicht linear und wird aus diesem Grund nicht weiter von Bifone analysiert. In der Abbildung 6.1 sind das Xenon NMR-Signal und die T_1 -Zeit Messung von Bifone gezeigt.

In der Veröffentlichung selbst wird erwähnt, daß Rückschlüsse aus diesen Messungen auf das Verhalten von Xenon auf homogenen Oberflächen nicht unbedingt möglich seien, da bei den Clustern Plätze mit stark unterschiedlichen Elektronendichten vorhanden wären. In einer Veröffentlichung über Pt-Cluster Präparation in Zeolithen [56] wird eine Änderung der Zeolith Struktur beim Übergang des $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ Komplexes zu Pt-Metall Clustern beobachtet. Teilweise wird die Zeolith Struktur in der Umgebung der Metall Cluster gebrochen. Außerdem entsteht in der Umgebung der Pt-Cluster eine Ansammlung von Protonen, die bei NMR-Messungen wegen ihres recht großen magnetischen Moments auch wieder zu einer Linienverbreiterung führen. Weiter sollte berücksichtigt werden, daß die T_1 -Zeit für Xenon in NaY-Zeolithen bei 77 K 1 s [57] beträgt und somit auch schon sehr kurz ist. Außerdem sind handelsübliche Zeolithe immer mehr oder weniger mit Eisen verunreinigt, enthalten also paramagnetischen Zentren [58]. Der bei diesen Messungen als Träger für die Platin-Cluster verwendete

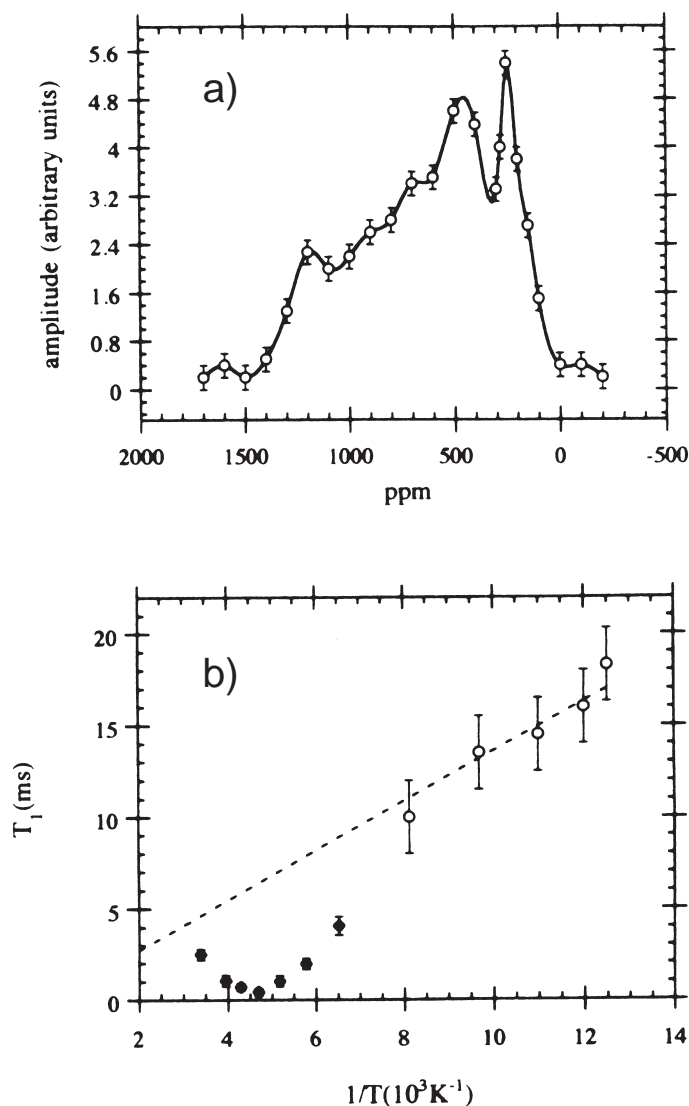


Abbildung 6.1: a) NMR-Spektrum von $^{129}\text{Xe}/\text{Pt}$ -Cluster. Als Trägermaterial wurde NaY-Zeolithe verwendet. b) T_1 -Zeiten des adsorbierten ^{129}Xe . Die nicht ausgefüllten Punkte wurden an dem Peak, der eine chemische Verschiebung von etwa 1200 ppm zeigt, bestimmt. Die ausgefüllten Punkte wurden in einem Temperaturbereich zwischen 163 und 293 K aufgenommen; in diesem Bereich besteht das NMR-Spektrum nur aus einzigen schmalen Linie. Entnommen aus [21].

Zeolith war ein solcher handelsüblicher Zeolith und wurde nicht bzgl. der paramagnetischen Verunreinigungen präpariert [59]. Bei Anwesenheit von paramagnetischen Verunreinigungen kann die Kernspin-Relaxation hauptsächlich durch diese bestimmt werden, selbst wenn der Anteil nur im ppm Bereich liegt [8]. Die T_1 -Zeit zeigt dabei

folgende Abhängigkeit:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2} \frac{\gamma_S^2 \gamma_I^2 \hbar^2}{r^6} \sin^2 \Theta \cos^2 \Theta S(S+1) \frac{2\tau}{1 + \omega_I^2 \tau^2}, \quad (6.1)$$

wobei S den Elektronenspin, I den Kernspin, r den Abstand der magnetischen Momente (Spins), τ die longitudinale Elektronen Relaxationszeit und ω_I die Larmofrequenz des Kernspins I darstellen [8]. Mit abnehmender Temperatur wird τ , das zwischen 10^{-8} und 10^{-6} s liegt [8], linear größer. Bei tiefen Temperaturen ergibt sich für $\omega_I \tau \gg 1$ folgende Abhängigkeit:

$$\alpha = \frac{1}{T_1} \propto \frac{1}{\omega_I^2 \tau} \propto T. \quad (6.2)$$

Nach dieser Beziehung verhält sich die Relaxationsrate α bei tiefen Temperaturen auch proportional zur Temperatur T , sofern $\omega_I \tau \gg 1$ ist. Dies wäre hier für nicht zu kleine Werte von τ der Fall, da das Experiment bei einer Frequenz von 100,29 MHz durchgeführt wurde. Es könnte also sein, daß bei den Messungen die longitudinale Relaxationszeit nicht durch die Korringa-Relaxation, sondern durch die vorhandenen paramagnetischen Verunreinigungen dominiert wurde.

Aus diesen Gründen sind die T_1 -Zeiten möglicherweise nicht korrekt interpretiert. Sie stellen vielleicht nur eine Eigenschaft des verwendeten Gesamtsystems dar und zeigen nicht das wirkliche Verhalten von auf Pt-Cluster Oberflächen adsorbiertem ^{129}Xe . Daher wollten wir die T_1 -Zeiten von auf Pt-Clustern adsorbiertem Xenon auf einem Trägermaterial mit einer offeneren Struktur und möglicherweise ohne paramagnetische Verunreinigungen noch einmal messen. Also auch einem Material, das eine Wechselwirkung vieler Xenonatome mit den Pt-Clustern zuläßt. Damit sollte die T_1 -Zeit nicht so sehr vom Trägermaterial beeinflusst werden. Als Trägermaterial bieten sich dafür Oxide an, u.a. Alumina und Silica. In der Literatur wird die Präparation von Pt-Clustern auf diesen beiden Trägermaterialien bei [60] beschrieben. Untersuchungen mit ^{129}Xe NMR sind bei diesen Strukturen bisher nur bei Raumtemperatur durchgeführt worden [61, 60, 62]. Die Untersuchungen beziehen sich dabei nur auf die chemische Verschiebung des Xenons bei Wechselwirkung mit den reinen Pt-Clustern bzw. mit gezielt mit Koadsorbaten belegten Pt-Clustern [62].

Als Trägermaterial für die Pt-Cluster wählten wir ein Kieselgel (SiO_2 , Silica Gel 60 der Firma Fluka, Nr. 60740) in Absprache mit Prof. Weitkamp und Priv.-Doz. Dr. Hunger aus. Die Proben wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Weitkamp, Institut für Technische Chemie, Universität Stuttgart präpariert und mit Xenongas beladen.

Es wurden 3 g des Silica Gels mit einer berechneten Menge $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ in 4,7 g Wasser gegeben. Diese Suspension wurde im Ultraschallbad homogenisiert und anschließend bei 353 K eingedampft. Die weitere Behandlung erfolgte wie bei Boudart [60]

beschrieben. Nach der Reduktion wurde die Probensubstanz in einer Glovebox, die mit Stickstoffgas gefüllt war, in die Probenröhrchen umgefüllt. Die umgefüllte Probensubstanz wurde an einem Pumpstand evakuiert und bei 373 K mit Xenon 4.0 bei einem Druck von 300 mbar beladen. Darauf wurden die mit flüssigen Stickstoff gekühlten Proben abgeschmolzen. Es wurden Proben mit drei unterschiedlichen Platinclusteranteilen, die in Gewichtsprozenten (wt.-%) angegeben werden, präpariert, 1,25 wt.-%, 2,5 wt.-% und 5 wt.-%. Nach Boudart liegt das Platin bei diesem Präparationsverfahren in Form von Metall-Clustern mit einem Durchmesser von etwa 3 nm vor. Mehr Informationen hatten wir anfangs nicht über diese Proben.

Anhand dieser Angaben läßt sich die Zahl der Adsorptionsplätze für das Xenons auf den Pt-Clusteroberflächen (Probe mit 5 wt.-% Pt Anteil) zu $1 \cdot 10^{18}$ abschätzen. In dem Probenröhrchen sind etwa $1,75 \cdot 10^{19}$ Xe-Atome enthalten. Wir hatten die Vermutung, daß die Adsorptionsenergien für Xenon auf Metalloberflächen größer als die auf Nichtmetalloberflächen sind. Es ist bekannt, daß Xenon ab etwa 110 K auf Platinoberflächen adsorbiert. Es sollte nach dieser Vermutung erst bei noch tieferen Temperaturen auf dem nichtmetallischen Trägermaterial adsorbieren. Diese Vermutung wurde daurch bestärkt, daß von mir festgestellt wurde, daß Xenon auf einer Silizium Oberfläche bei 95 K im UHV noch nicht adsorbiert. Somit sollte genügend Xenon zur Belegung der Pt-Adsorptionsplätze in dem Probenröhrchen vorhanden sein.

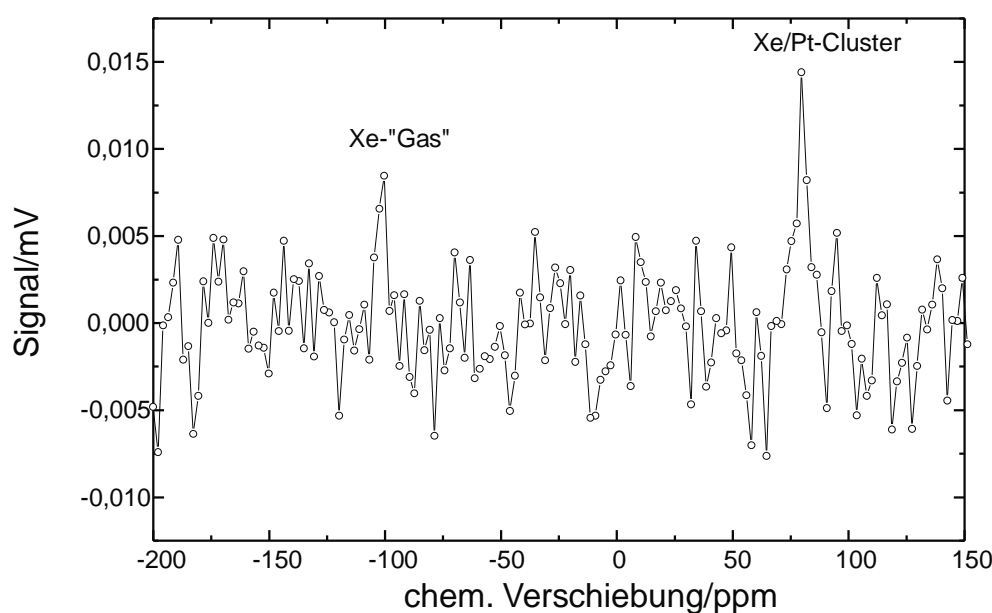


Abbildung 6.2: ^{129}Xe NMR-Spektrum mit 5 wt.-% Pt/SiO₂ bei 300 K Es wurden 4000 Signale, in einem Abstand von jeweils 45 s addiert.

In Abbildung 6.2 ist eine NMR-Messung an ^{129}Xe in dieser Probe bei Raumtempera-

tur gezeigt. Zu sehen ist ein Signal bei -100 ppm, das erst bei sehr langen Wartezeiten zwischen den einzelnen Pulsen erscheint und deshalb dem freien Xenon Gas in der Probe zugeordnet wird und ein Signal bei 79 ppm. Der Abstand der beiden Peaks beträgt 179 ppm. Nach Boudart ist der Abstand zwischen dem ^{129}Xe Gaspeak, der durch die Suszeptibilitätseffekte des Platins gegenüber dem „normalen“ Gaspeak verschoben ist, und dem NMR-Signal das durch die Wechselwirkung des Xenons mit dem Platin und dem Silica hervorgerufen wird, 175 ppm. Der gemessene Peak bei 79 ppm sollte von dieser Wechselwirkung stammen. Somit schien die Probe in Ordnung zu sein.

Als nächstes wurde der Meßkopf so umgebaut, daß die Temperatur der Probe mit gekühltem Stickstoffgas variiert werden konnte und zwar so, daß eine Temperatur bis etwa 90 K eingestellt werden konnte, die über viele Stunden konstant blieb. Ein Vereisen des Meßkopfs wurde dadurch verhindert, daß der gesamte Bereich des Meßkopfes, der sich in der Nachweisregion befand, mit dem gekühlten Stickstoff während der Messung dauerhaft umspült wurde, so daß sich dort kein Wasser mehr befand. Meßtemperaturen von 77 K und 87 K konnten eingestellt werden, indem das Probenröhrchen in einem anderen Meßkopf in ein Dewar, das entweder mit flüssigem Stickstoff oder Argon befüllt werden konnte, gestellt wurde.

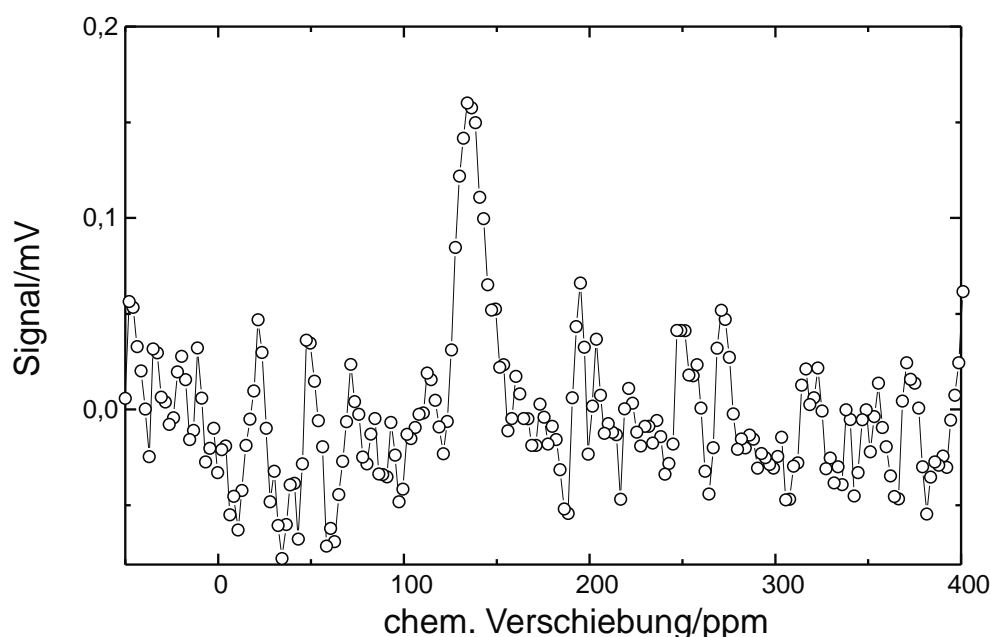


Abbildung 6.3: NMR-Spektrum von adsorbiertem ^{129}Xe auf Silica Gel bei 77 K. In der Probe waren Pt-Cluster enthalten (5wt.-%).

In Abbildung 6.3 ist ein bei 77 K aufgenommenes ^{129}Xe NMR Spektrum dargestellt. Dieses Signal erschien sowohl bei sehr vielen (bis zu 40000) 90° Pulsen, die

schnell hintereinander (Wartezeiten zwischen 0,1 s und 1 s) auf die Probe gegeben wurden, als auch bei wenigen Pulsen (50 bis 100), zwischen denen eine Wartezeit von 20 s lag. Nach obigen Überlegungen schien das NMR-Signal von dem auf den Pt-Clustern adsorbiertem Xenon zu stammen. Deshalb wurden T_1 -Zeiten bei tiefen Temperaturen (s. Abschnitt 6.9 dieses Kapitels) von diesem Signal gemessen. Dabei ergab sich, wie im nächsten Abschnitt ausführlich dargestellt, daß die Relaxationsraten α proportional zur Temperatur der Probe verlaufen, dieses Verhalten deutet auf einen Spin-Gitter-Relaxationsprozeß hin, der von der Streuung der Leitungselektronen am Spin des Atomkerns herrührt, der sog. Korringa-Relaxation. Auch dieses Verhalten schien ein Anzeichen dafür zu sein, daß das gemessene NMR-Signal von dem Xenon, das auf den Platinclustern adsorbiert ist, kommt. Desweiteren wurden von der Probe TEM-Aufnahmen (Transmissionselektronenmikroskop) von Dr. Schaper, FB Geowissenschaften, Philipps-Universität Marburg gemacht. Die Aufnahmen sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Aus den Aufnahmen ist zu entnehmen, daß die Pt-Cluster in Größen zwischen 3 und 5 nm vorhanden sind. Boudart gibt bei den von ihm hergestellten Clustern einen Durchmesser von 3 nm an.

Nach diesen Messungen bekamen wir eine Referenzprobe, die nur Silica enthielt. Diese wurde von uns präpariert. Dazu wurde sie über mehrere Stunden ausgeheizt und dabei abgepumpt. Danach wurde die Probe mit Xenon (natürliches Isotopengemisch) beladen. Bei den anschließenden Messungen stellte sich heraus, daß die bisher gemessenen Signale ihren Ursprung in der Xenon Wechselwirkung mit dem Silica haben (s. Abb. 6.5).

Ursachen dafür, daß kein NMR-Signal von dem auf den Pt-Cluster Oberflächen adsorbiertem ^{129}Xe detektiert wurde, könnte einerseits sein, daß die NMR-Linie so breit ist, daß sie auch nach der Addition von 40000 Signalen nicht vom Rauschen zu trennen ist, andererseits könnte es aber auch sein, daß die Adsorptionsenergie für Xenon auf der Silica Oberfläche $E_{ad}(\text{SiO}_2)$ größer ist als die für Xenon auf der Pt-Cluster Oberfläche $E_{ad}(\text{Pt-Cluster})$ und erst abgesättigt werden muß, bevor Xenon auf der Cluster Oberfläche adsorbiert. Für letztere Ursache spricht auch die Erfahrung der Arbeitsgruppe von Prof. Günther an der Universität Siegen.

Dort wird zur Zeit Silica mit ^{129}Xe NMR bei Temperaturen über 180 K untersucht, um ein Modell zur chemischen Verschiebung des Xenons in Abhängigkeit von der Porengröße des Silica und der Proben temperatur aufzustellen. Es wurde festgestellt, daß das NMR-Signal von ^{129}Xe im Zwischenkornbereich, das auch als freies Gassignal bezeichnet wird, bei Temperaturen unter etwa 250 K verschwindet und nur noch das aus der Xenon Silica Wechselwirkung resultierende Signal vorhanden ist, d.h. von dem in den Silica Poren sitzenden Xenon. Materialien von der gleichen Porengröße, u.a. VYCOR-Glas, zeigen ein völlig anderes Verhalten [63]. In der Literatur sind diese



Abbildung 6.4: Transmissionselektronenmikroskop Aufnahmen der verwendeten Pt-Cluster Probe mit 5wt.- % Pt. Die dunklen Partikel sind die Pt-Clustern, die helleren sind das als Trägermaterial verwendete Silica Gel.

Effekte bisher noch nicht veröffentlicht, nur Mansfeld und Veeman [61] berichten, daß der Austausch zwischen Xenon, das in den Silica Poren sitzt, mit dem Gas schlecht sei. Es existieren auch keine Daten bezüglich der Adsorptionsenergie und der Verweilzeiten

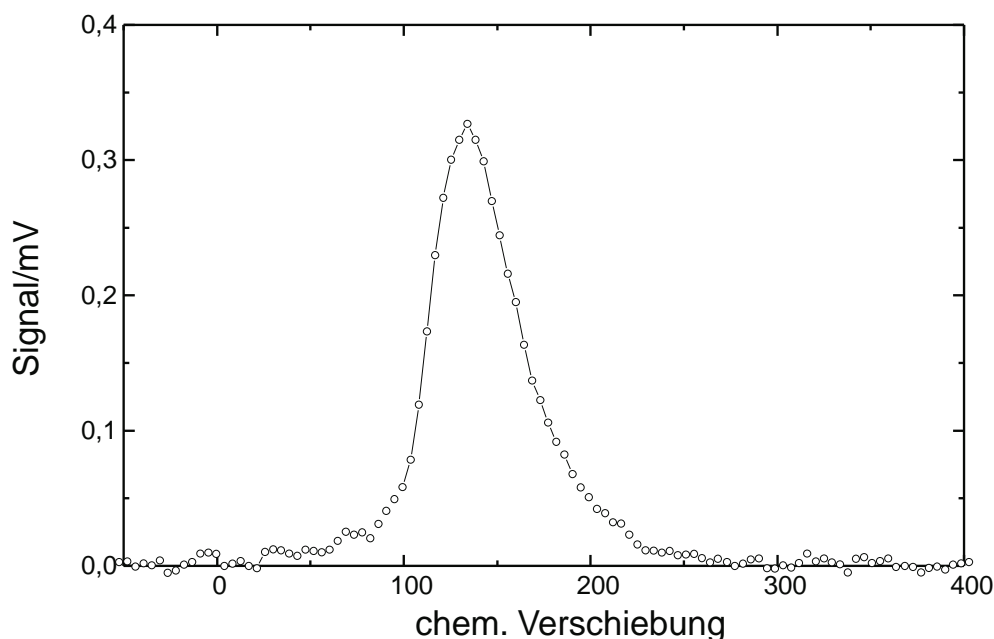


Abbildung 6.5: NMR-Spektrum von auf Silica adsorbiertem Xenon bei 77 K. Die Probe bestand aus reinem Silica.

bei verschiedenen Temperaturen von Xenon auf Silica verschiedener Porengröße.

Aus dem Adsorptionsverhalten des Xenons auf dem Silica läßt sich schließen, daß $E_{ad}(\text{SiO}_2) > E_{ad}(\text{Pt-Cluster})$ ist und deshalb die zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze auf der Silica Oberfläche erst abgesättigt werden müssen, bevor Xenon auf den Platinclustern adsorbiert. Die auf den hier vorhandenen Proben befindlichen freien Plätze des Silica können nur abgeschätzt werden, da außer der Porengröße keine weiteren Angaben über die genaue Struktur vorhanden sind. Aus der Abschätzung ergibt sich, daß etwa $3 \cdot 10^{20}$ Adsorptionsplätze auf dem Silica den $1 \cdot 10^{18}$ Plätzen auf den Platinclustern gegenüberstehen. In den in Stuttgart präparierten Proben waren etwa $1,75 \cdot 10^{19}$ Xenonatome enthalten. Diese reichen nicht aus um die Silica Adsorptionsplätze abzusättigen. Deshalb wurde das Silica in einer mit Stickstoffgas befüllten Glovebox in ein größeres Probenröhrchen gefüllt, das durch ein Ventil geschlossen werden konnte und nicht nach dem Befüllen abgeschmolzen werden mußte. Dadurch konnte der Xenongasdruck bis etwas über 3 bar erhöht werden. bei diesem Druck waren in dem Probenröhrchen $5,2 \cdot 10^{20}$ Xenonatome vorhanden.

Mit dieser Probe wurde versucht, ein Signal von dem auf Platin adsorbierten Xenon zu messen. Bei Raumtemperatur und auch bei tiefen Temperaturen wurde wieder nur das Signal der Xenon/Silica Wechselwirkung gemessen, obwohl verschiedenste Pulsverfahren angewendet wurden. Zum einen wurde immer mit der Spin-Echo-Methode gearbeitet. Diese erlaubt das Messen von sehr breiten Signalen trotz des Nachschwingsens des Meßkopfes. Desweiteren wurde die Pulsanzahl, die aufaddiert wurde, zwi-

schen 100 und 40000 bei Wartezeiten zwischen 20 s und 0,1 s variiert. Auch wurde die Probe sehr langsam, d.h. von Raumtemperatur bis 90 K in einer halben Stunde, abgekühlt. Daraus läßt sich schließen, daß entweder immer noch zuwenige Xenonatome in dem Probenröhrchen vorhanden waren, so daß die Adsorptionsplätze auf dem Silica nicht abgesättigt waren oder daß insgesamt nicht genügend Adsorptionsplätze auf den Pt-Clustern vorhanden sind um ein NMR-Signal zu erhalten. Betrachtet man die TEM-Aufnahmen der Probe, so fällt auf, daß die Pt-Cluster nur immer in größeren Anhäufungen vorliegen, daneben gibt es große Gebiete, in denen keine Pt-Cluster vorhanden sind. Dieses Phänomen war laut Dr. Schaper beim Abfahren der gesamten Probe zu beobachten. Dadurch könnte es sein, daß die Zahl der Adsorptionsplätze auf dem Platin nur noch im Bereich von $6,7 \cdot 10^{17}$ liegt, d.h. ein Drittel der Adsorptionsplätze nicht mit Xenon belegt werden kann. Ist die Linie des Signals auch noch wegen der stark heterogenen Oberflächen sehr breit, so kann diese mit unseren Methoden nicht mehr detektiert werden. Dieses läßt sich mit den folgenden Annahmen verdeutlichen:

Mit einer Silica Probe, auf der $5 \cdot 10^{18}$ ^{129}Xe Atome in der Nachweisregion adsorbiert waren, konnte mit 50 90° -Pulsen ein Signal-zu-Rausch Verhältnis von $S/N=3$ bei einer Linienbreite von 800 Hz bei 77 K erzielt werden. Sind $6,7 \cdot 10^{17}$ Adsorptionsplätze auf den Pt-Clustern vorhanden, so können dort maximal $1,76 \cdot 10^{17}$ ^{129}Xe Atome adsorbiert werden, da ein natürliches Isotopengemisch verwendet wurde. Bei einer Linienbreite von 1000 Hz müssen für ein S/N von 3 mindestens 40000 90° -Pulse aufaddiert werden. Bei einer angenommenen Linienbreite von 10000 Hz müßten 400000 Pulse addiert werden. Da die Pt-Cluster in den Anhäufungen direkt und ungeordnet aneinander liegen, ist eine größere Anzahl sehr unterschiedlicher Adsorptionsplätze vorhanden und die erwartete Linienbreite könnte deshalb größer als 1000 Hz sein. Möglich ist eine Aufnahme von 40000 Pulsen bei nicht allzu großen Wartezeiten zwischen den Pulsen, d.h. Wartezeiten um 1 s. Allerdings wurde dabei, wie schon erwähnt, nur das Xe/Silica Signal beobachtet. Eine Aufnahme von wesentlich mehr als 40000 Pulsen ist durch das oftmalige Driften des Magneten aus dem Regelbereich und vor allem wegen der Probekühlung mit durch flüssigen Stickstoff geleitetes Stickstoffgas nicht durchführbar.

Aber auch die Anzahl der Silica Plätze könnte größer als der abgeschätzte Wert sein, d.h. im Extremfall sogar $3 \cdot 10^{21}$ betragen. Um diese Plätze mit Xenon abzusättigen, müßte das Probenglasröhrchen mit einem Xenondruck von 30 bar befüllt werden. Laut Angabe des Glasbläfers hält dieses nur maximal 3 bar Gasüberdruck stand. Eine weitere Druckerhöhung in dem schon recht großen Probenröhrchen war deshalb nicht möglich.

Für eine weitere Untersuchung von Metall-Clustern müßte also ein Trägermaterial gefunden werden, auf dem das Xenon erst adsorbiert, nachdem es auf den Metallclustern adsorbiert ist.

6.2 Erwartete T_1 -Zeiten von $^{129}\text{Xe}/\text{Pt}(111)$

Für die weitere strategische Planung des ^{129}Xe NMR-Experiments ist es von außerordentlicher Wichtigkeit auf irgendeine Weise die Größenordnung der T_1 -Zeit von ^{129}Xe auf einer Metalloberfläche, z.B. einer Platin Oberfläche, zu bestimmen. Dazu wird die folgende Abschätzung durchgeführt. Durch fluktuierende Wechselwirkungen werden Übergänge zwischen unterschiedlichen Kernspinzuständen erzeugt. Solche Wechselwirkungen führen zu einem Zerfall der Ungleichbesetzung der Niveaus und zur Depolarisation des ^{129}Xe . Ursachen für eine Depolarisation durch fluktuierende Wechselwirkung können die Diffusion der ^{129}Xe Atome auf der Oberfläche und/oder die endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Pt-Leitungselektronen am Kernort des ^{129}Xe sein. In diesem Abschnitt werden die von diesen beiden Mechanismen hervorgerufenen T_1 -Zeiten abgeschätzt.

Spin-Gitter Relaxation durch Diffusion

Bei der Diffusion bewegen sich die Adsorbatatome von einem Adsorptionsplatz zum nächsten. Dabei spüren sie neben dem externen Feld \vec{B}_0 auch die Summe der „Felder“ ihrer Nachbaratome. Übergänge von dem Kernspinzustand $|I, m\rangle$ in den Zustand $|I, n\rangle$ werden bei den Adsorbatatomen vor allem dann induziert, wenn die Störfrequenz ω_{mn} folgenden Wert annimmt:

$$\omega_{mn} = \frac{E_m - E_n}{\hbar}. \quad (6.3)$$

Wenn der Wert der Störfrequenz im Bereich der Larmorfrequenz ω_L liegt, so führt dies zu Spin-Flips und zu einer Depolarisation des ^{129}Xe -Ensembles. Die Übergangsrate von dem Kernspinzustand $|I, m\rangle$ in den Zustand $|I, n\rangle$ wird nach [19], [8] durch

$$W_{mn} = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t G_{mn}(t, t') \exp[i(\omega_{mn}(t - t'))] dt' + \text{konjugiertKompl.} \quad (6.4)$$

bestimmt. $G_{mn}(t, t') = \overline{\langle m | H_1(t') | n \rangle \langle n | H_1(t) | m \rangle}$ wird als Korrelationsfunktion bezeichnet. Dabei wird über das Spin-Ensemble gemittelt. Bei stationären Feldfluktuationen hängt die Korrelationsfunktion nur noch von $\tau = t - t'$ ab und läßt sich als

$$G_{mn}(\tau) = \overline{\langle m | H_1(t - \tau) | n \rangle \langle n | H_1(t) | m \rangle} \quad (6.5)$$

schreiben. $G_{mn}(\tau)$ klingt nach der Korrelationszeit τ_c ab [7]. Ist $t \gg \tau_c$, so kann man für die Übergangsrate schreiben:

$$W_{mn} = \frac{J_{mn}(\omega_{mn})}{\hbar^2} \quad (6.6)$$

mit

$$J_{mn}(\omega_{mn}) = \int_{-\infty}^{+\infty} G_{mn}(\tau) \exp[i(\omega_{mn}(\tau))] d\tau. \quad (6.7)$$

Die Funktion $J_{mn}(\omega_{mn})$ wird als spektrale Dichte bezeichnet. Für ein Adsorbatsystem läßt sich τ_c , das im folgenden aus [12] für das System Xe/Pt(111) abgeschätzt wird, als die Verweilzeit eines adsorbierten Atoms in ein und derselben Kernspinumgebung und t als Beobachtungszeit oder Wechselwirkungszeit des Kernspins mit der Oberfläche interpretieren. Der Wert von t liegt im ms bis s Bereich.

Ein Modell von Blombergen, Purcell und Pound (BPP-Modell) [64] zur Beschreibung der durch Diffusion hervorgerufenen Kernspinrelaxation geht von folgendem Ansatz für die Korrelationsfunktion aus:

$$G(\tau) = G(0) \exp(-\frac{\tau}{\tau_c}). \quad (6.8)$$

Dabei wird angenommen, daß das äußere Feld stochastisch zwei Werte annimmt. Die Korrelationszeit oder auch thermisch aktivierte Verweilzeit τ_c kann aus

$$\tau_c = \tau_0 \exp(\frac{E_{Diff.}}{kT}) \quad (6.9)$$

mit $E_{Diff.}$ als Aktivierungsenergie für die Diffusion bestimmt werden. Der Vorfaktor τ_0 liegt üblicherweise zwischen 10^{-12} und 10^{-14} s. Für die spektrale Dichte ergibt sich aus diesem Ansatz:

$$J(\omega) = G(0) \frac{2\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2}. \quad (6.10)$$

Nach dem BPP-Modell wird der durch die Diffusion hervorgerufene Anteil der Relaxationsrate durch die Funktion

$$\alpha = \frac{1}{T_1} = G(0) \frac{2\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2} \quad (6.11)$$

ausgedrückt. Es wird angenommen, daß die Relaxationsrate durch Übergänge zwischen benachbarten Zuständen bestimmt wird und daß die Störfrequenz ω_{mn} in etwa der Larmorfrequenz ω_L entspricht. In der weiteren Betrachtung wird vorausgesetzt, daß das Dipolfeld, das die Übergänge erzeugt nur zwischen zwei Werten, $\pm WW$, schwankt und daß $G(0)$ bedeckungsabhängig ist. Denn sowohl für eine geringe Bedeckung als auch für eine hohe Bedeckung der Oberfläche mit ^{129}Xe Atomen treten keine Feldfluktuationen auf, da entweder keine Nachbarn ($\Theta = 0$) vorhanden sind oder die Adsorbataatome sich wegen der nicht vorhandenen freien Plätze nicht mehr bewegen können ($\Theta = 1$). Bei

der folgenden Betrachtung wird eine homogene Substratoberfläche ohne Stufen und Defekte angenommen. Die Relaxationsrate wird dann durch die Beziehung

$$\alpha(T) \propto \Theta(1 - \Theta)(WW)^2 \frac{2\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2} \quad (6.12)$$

ausgedrückt [4]. Der Faktor WW berücksichtigt die Wechselwirkung der ^{129}Xe Kerne. Diese wird hier aus der Wechselwirkung der ^{129}Xe Kerne im Xenon Festkörper abgeschätzt. Dort beträgt die chemische Verschiebung gegenüber dem Xenon Gassignal 300 ppm. Geht man davon aus, daß jedes ^{129}Xe Atom im Festkörper 12 direkte Nachbarn hat, so ergibt sich aus der chemischen Verschiebung von 300 ppm für die Wechselwirkung zweier ^{129}Xe Kerne ein Wert von 25 ppm, das entspricht bei uns einer Frequenz von 625 Hz. In Abbildung 6.6 ist die Relaxationsrate $\alpha(T)$ für Xenonbedeckungen einer Pt(111) Oberfläche von $\Theta = 0,25$ ML bzw. $\Theta = 0,5$ ML aufgetragen. Dabei wurde angenommen, daß jedes Xenonatom mit sechs Nachbaratomen wechselwirkt. Als NMR Frequenz wurden 25 MHz vorausgesetzt. Die Werte für $E_{Diff.} = 1,3$ kcal/mol und $\tau_0 = 7,2 \cdot 10^{-13}$ s wurden aus [12] entnommen. Die so berechneten Relaxationsraten liegen in dem Temperaturbereich von 80 bis 100 K zwischen 0,33 und 0,06 s⁻¹, das entspricht T₁-Zeiten zwischen 3 und 16 s. Wenn dieser Relaxationsmechanismus der dominierende sein sollte, dann sollten die NMR-Experimente auf Metall Einkristalloberflächen aufgrund der T₁-Zeit durchführbar sein.

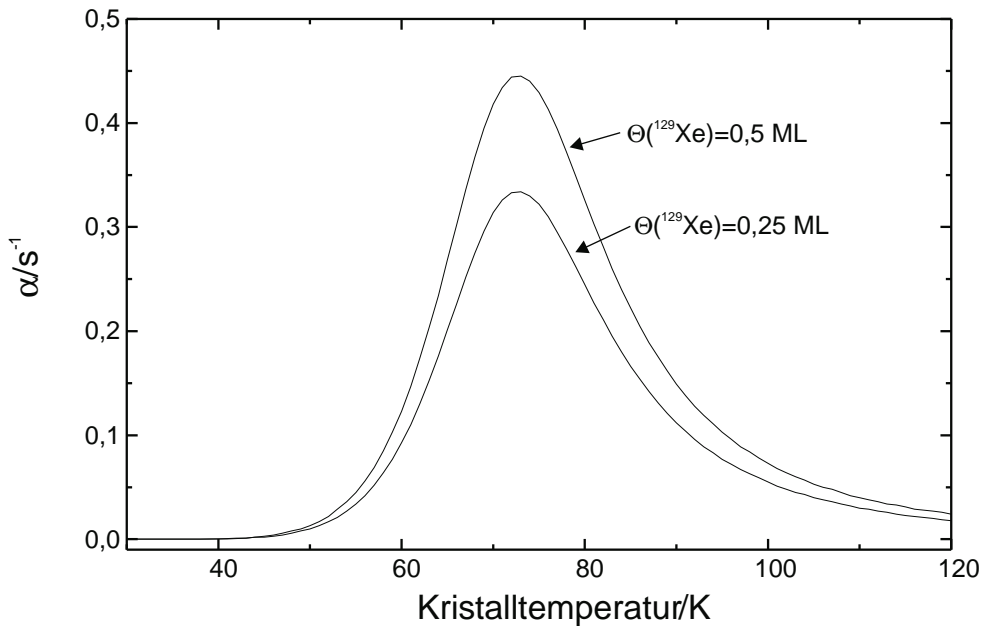


Abbildung 6.6: Auftragung der ^{129}Xe Relaxationsrate für zwei verschiedene Xenonbelegungen ($\theta = 0,25$ und $0,5$) einer Pt(111)-Einkristall Oberfläche nach dem BPP-Modell.

Relaxation durch Fermi-Kontakt Wechselwirkung

Ein zweiter möglicher Relaxationsmechanismus könnte die Relaxation durch Fermi-Kontakt Wechselwirkung sein. Diese Korringa-Relaxation wird bei nicht rein ionisch gebundenen Adsorbaten durch die endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen aus dem Bereich der Fermikante des Metallsubstrats am Kernort des Adsorbats hervorgerufen (s-Anteil der Wellenfunktion bezogen auf den Kern). Der häufige Austausch der Elektronen führt zu den für die Relaxation erforderlichen Feldfluktuationen am Kernort. Dabei ist der elementare Prozeß für die Relaxation der gleichzeitige Spinflip zwischen dem Elektronen- und dem Kernspin. Die Energieüberträge bei diesem Prozeß sind in der Größenordnung von $1 \mu\text{eV}$ und bei nicht allzu tiefen Temperaturen wesentlich kleiner als kT . Da sich der Energieübertrag in einer Änderung der Elektronenenergie niederschlägt, können nur Elektronen in der unmittelbaren Nähe der Fermikante an diesem Prozeß teilnehmen, denn nur dort stehen für diese unbesetzte Zustände zur Verfügung. Nach [19] kann für die Relaxationsrate folgender Ausdruck abgeleitet werden:

$$\alpha = \frac{64}{9} \pi^3 g_e^2 g_K^2 \mu_B^2 \mu_K^2 \left[\langle |\Psi_k(0)|^2 \rangle_{E_F} \rho(E_F) \right]^2 \frac{kT}{\hbar}. \quad (6.13)$$

Der Ausdruck $\langle |\Psi_k(0)|^2 \rangle_{E_F} \rho(E_F)$ wird als lokale Zustandsdichte (LDOS) bezeichnet, diese setzt sich aus der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Kernort und der Zustandsdichte an der Fermienergie zusammen. g_e bzw. g_K bezeichnen die g-Faktoren von Elektron bzw. Adsorbatkern, μ_B bzw. μ_K stehen für das Bohrsche Magneton bzw. das Kernmagneton. Kennzeichnend für den Relaxationsmechanismus ist die lineare Abhängigkeit der Relaxationsrate von der Substrattemperatur. Dieser Relaxationsmechanismus wurde bei auf einer Pt(111) Oberfläche adsorbiertem Li beobachtet [65]. Vergleicht man dieses System mit Xe/Pt(111), so fällt auf, daß Lithium im Gegensatz zu Xenon keine abgeschlossene äußere Elektronenschale, sondern nur eine mit einem Elektron besetzte 2s-Schale hat und nicht über Van-der-Waals Wechselwirkung auf der Oberfläche gebunden ist, sondern eher eine Mischform aus ionischer und kovalenter Bindung eingeht. Die kovalente Bindung resultiert aus dem Elektronenaustausch mit dem Substrat und rechtfertigt die Annahme, daß die Lithium Kernspinrelaxation von der Korringa-Relaxation dominiert wird. Daß die Leitungselektronen des Pt-Substrats trotz einer anderen (viel schwächeren) Bindungsform auch am Xenon Kernort eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit haben könnten, kann aus dem in Kapitel 4 beschriebenen Polarisationsprozeß abgeleitet werden. Dort wird dargestellt, daß das Rb 5s Elektron in einem Rb/Xe van-der-Waals Molekül eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort des Xenons hat. Allerdings ist wegen der schwächeren Bindung zu erwarten, daß ein solcher Elektronenaustausch nicht so häufig wie bei

dem System Li/Pt(111) stattfindet. Eine grobe Abschätzung der Relaxationsrate von Xe/Pt(111) kann anhand der von [65] gemessenen Relaxationsraten α von $^7\text{Li}/\text{Pt}(111)$ vorgenommen werden. Die Relaxationsrate α bei diesem System beträgt $0,23 \text{ s}^{-1}$ bei 80 K. Berücksichtigt man, daß die Hyperfeinwechselwirkungskonstante a proportional zu $|\Psi_k(0)|^2$ nach [66] ist, so läßt sich durch Vergleich der Hyperfeinstrukturaufspaltungen des Grundzustandes von ^7Li (803,5 MHz) und des angeregten metastabilen Zustandes von ^{129}Xe (5860 MHz) eine Relaxationsrate α von $12,2 \text{ s}^{-1}$ abschätzen. Das entspricht einer T_1 -Zeit von 80 ms. Eine T_1 -Zeit in dieser Größenordnung würde die Durchführung des NMR-Experiments auf Metall Einkristalloberflächen wesentlich erschweren, sofern der Relaxationsmechanismus von der Fermi-Kontakt Wechselwirkung dominiert ist.

6.3 T_1 -Zeit Messungen am System $^{129}\text{Xe}/\text{SiO}_2$

In diesem Abschnitt werden die T_1 -Zeiten von auf dem Silica Gel adsorbiertem Xenon bei tiefen Temperaturen dargestellt. Die Bestimmung erfolgt mit der Inversion-Recovery-Methode (s. Abbildung 6.7). Auf einen 180° -Puls, der die Magnetisierung invertiert, und nach einer Wartezeit τ , die von Messung zu Messung variiert wird, folgt ein 90° -Puls, anschließend wird das Signal detektiert.

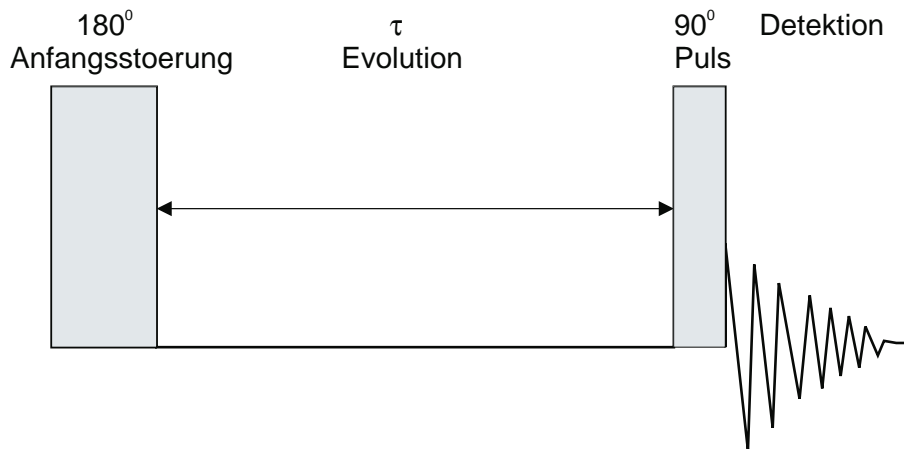


Abbildung 6.7: Darstellung einer Inversion-Recovery-Sequenz zur Messung der longitudinalen Relaxationszeit T_1 .

Die longitudinale Relaxationszeit T_1 wird dann aus den Blochgleichungen bestimmt:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1}. \quad (6.14)$$

Als Lösung ergibt sich:

$$M_z(\tau) = M_0[1 - 2 \exp(-\tau/T_1)] \quad (6.15)$$

oder

$$\ln \left(\frac{M_0 - M_z(\tau)}{2M_0} \right) = -\frac{\tau}{T_1}, \quad (6.16)$$

wobei M_0 die Gleichgewichtsmagnetisierung wiedergibt. Bei Auftragung des Logarithmus von $\frac{M_0 - M_z(\tau)}{2M_0}$ gegen τ ergibt sich eine Gerade mit der Steigung $-\frac{1}{T_1}$. Diese Auftragung ist exemplarisch für eine Proben temperatur von 87 K in Abbildung 6.8 gezeigt.

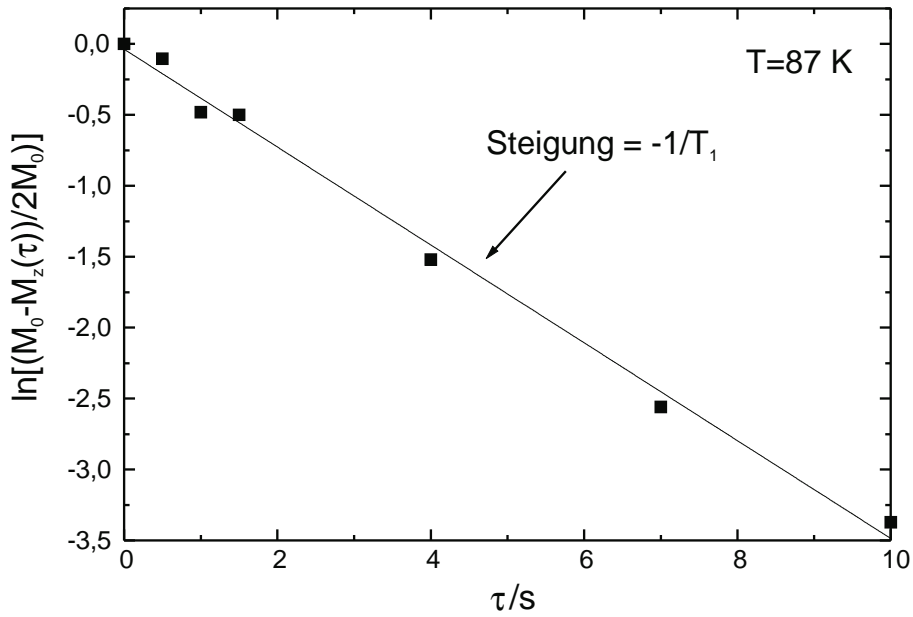


Abbildung 6.8: Darstellung der Bestimmung der T_1 -Zeit von auf Silica adsorbiertem Xenon bei einer Proben temperatur von 87 K.

Durchgeführt wurde die Messung an dem in Abbildung 6.5 dargestellten Peak.

In Abbildung 6.9 sind die Relaxationsraten von Xe/Silica Gel in einem Temperaturbereich von 78 K bis 125 K dargestellt. In dem Bereich liegen die fünf Werte auf einer durch den Ursprung laufenden Geraden. Dieses deutet auf Korringa-Relaxation hin und erweckt den Eindruck, als ob das Xenon auf den Pt-Clustern adsorbiert sein könnte. Bei Messungen mit einer nur aus Silica bestehenden Probe, zeigte sich aber, daß die NMR-Linien von dem auf dem Silica Gel adsorbierten Xenon stammen. Die T_1 -Zeiten änderten sich dort nicht und somit ist Korringa-Relaxation auszuschließen. Auch eine Dominanz der Relaxationsrate durch paramagnetische Verunreinigungen, durch die der Kurvenlauf diese Form haben kann, ist bei diesen Proben vermutlich

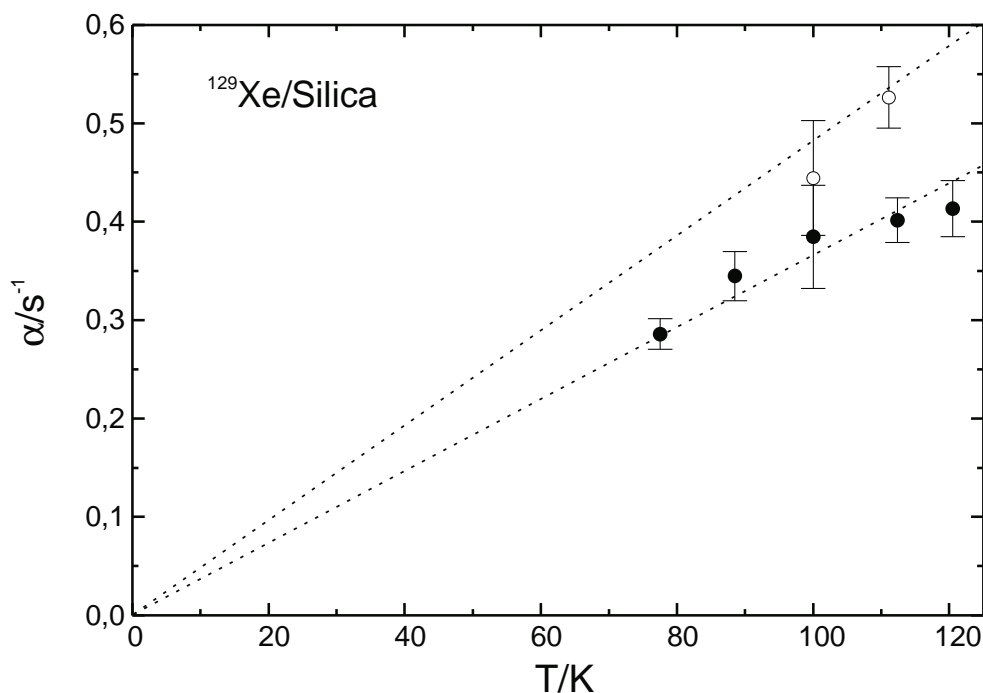


Abbildung 6.9: Aufgetragen sind die Relaxationsraten von $^{129}\text{Xe}/\text{Silica}$ Gel in Abhängigkeit von der Temperatur. Die beiden mit offenen Kreisen gekennzeichneten Meßpunkte stammen von einer zweiten Silica-Probe, die einen höheren Xenonanteil enthielt. Beide Proben hatten einen Pt Anteil von 5 wt-%.

auszuschließen, denn es ist nicht davon auszugehen, daß bei dem Herstellungsverfahren von Silica, dieses mit Eisen verunreinigt wird. Die Effekte, die zu dem Verlauf beitragen, konnten u.a. wegen der sehr undefinierten Oberfläche nicht geklärt werden, sie sind aber auch im Rahmen der Fragestellung dieses Kapitels von untergeordneter Bedeutung. Die T_1 -Zeit des „adsorbierten“ Xenons bei Raumtemperatur liegt bei $(4,5 \pm 1,5)$ s.

Ein positives Ergebnis dieser Messungen ist, daß die T_1 -Zeiten so lang sind, so daß es möglich sein sollte, eine Nichtmetalloberfläche, z.B. SiO_2 (Quarz-Einkristall) im UHV mit polarisiertem Xenon zu belegen und ein NMR-Experiment durchzuführen.

6.4 T_2 -Zeit Messungen von $^{129}\text{Xe}/\text{SiO}_2$

Ein 90°_x -Puls kippt die in z-Richtung gerichtete Gesamtmagnetisierung in die y-Richtung und erzeugt somit eine transversale Magnetisierung entlang der y-Achse. Aufgrund lokal unterschiedlicher Felder haben die einzelnen Spins verschiedene Larmorfrequenzen und es kommt nach einer Zeit τ zu einem Auseinanderlaufen der Magnetisierungsvek-

toren. Der FID, der den Verlauf der Gesamtmagnetisierung darstellt, klingt dadurch näherungsweise exponentiell mit einer Zeitkonstanten T_2^* ab. Diese unterscheidet sich von der wirklichen transversalen Relaxationszeit T_2 um einen auf die Inhomogenität des äußeren Feldes zurückzuführenden Term:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2^{\text{inh}}}. \quad (6.17)$$

Die Linienbreite $\Delta\nu$ der NMR-Signale wird von der T_2^* -Zeit bestimmt, da das Spektrum aus der Fouriertransformation des FID gewonnen wird. Für exponentiell abklingende FID Signale gilt:

$$\Delta\nu = \frac{1}{\pi T_2^*}. \quad (6.18)$$

Eine Methode zur Bestimmung der Relaxationszeit T_2 ist die Spinecho-Technik. Nach einer Zeit τ nach dem anfänglichen 90_x° -Puls wird ein 180_y° -Puls eingestrahlt. Dieser refokussiert am Ende einer Zeit τ jede Präzession, die auf Inhomogenitäten zurückzuführen ist. Experimentell beobachtet man nach 2τ ein Echo-Signal. Zur Spin-Echo Messung wurde die folgende Pulsfolge angewendet: $90_x^\circ - \tau - 180_y^\circ - (\tau - \Delta t) - \text{Detektion}$. Damit auch der Anfangspunkt des Echos detektiert wird, fängt man mit der Aufnahme des Signals schon etwas früher an (Δt) und schneidet den zuviel gemessenen Teil vor der Fouriertransformation ab.

Die Spin-Echo Messungen wurden bei einer Proben temperatur von 77 K und einem statischen Magnetfeld von 19767,76 G durchgeführt. Die Amplitude des Echos nimmt mit T_2 exponentiell ab:

$$A(2\tau) = A(0) \exp(-2\tau/T_2) \quad (6.19)$$

T_2 läßt sich nun bestimmen, indem die Messung für verschiedene Zeiten τ wiederholt wird. In Abbildung 6.10 ist das Ergebnis aufgetragen. Als T_2 -Zeit erhält man

$$T_2 = (1,67 \pm 0,11)\text{ms}. \quad (6.20)$$

Die gemessene T_2^* -Zeit beträgt etwa 0,4 ms. T_2 ist um einen Faktor 4 größer. Diese recht große Diskrepanz resultiert vermutlich aus den Magnetfeldinhomogenitäten.

Die aus T_2 bestimmte Linienbreite beträgt 190 Hz und ist um 110 Hz kleiner als die des festen ^{129}Xe bei 77 K [15]. Die Linienbreite im Festkörper ist durch Dipol-Dipol Wechselwirkung der Xenonatome bestimmt. Eine Ursache für die kleinere Linienbreite bei dem adsorbierten Xenon könnte die geringere Anzahl an Nachbarn als im Festkörper sein. Da in den gemessenen Spektren kein Festkörpersignal zu sehen ist und auch die Anzahl der Xenonatome zur Absättigung der abgeschätzten Adsorptionsplätze nicht

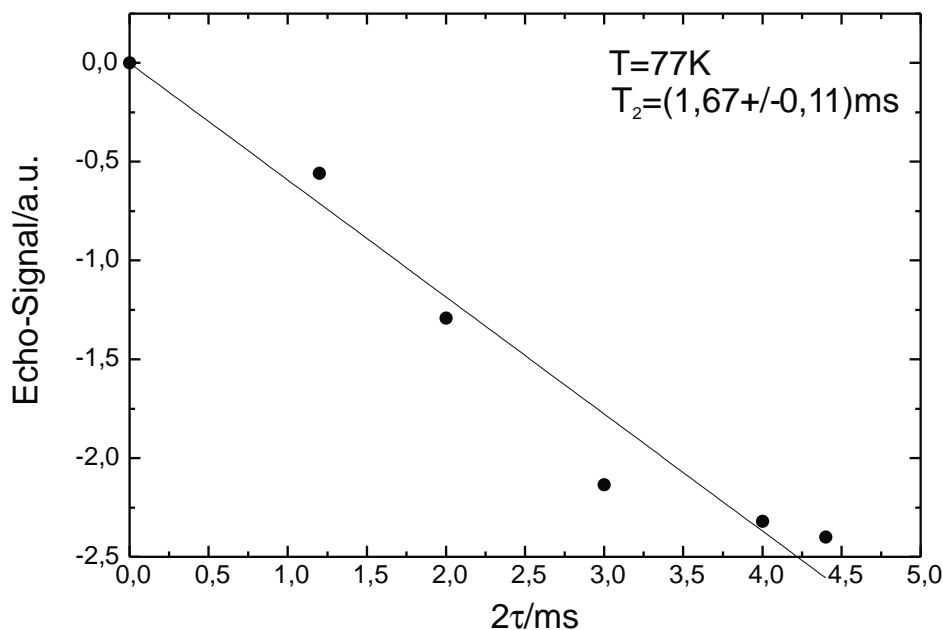


Abbildung 6.10: Bestimmung der T_2 -Zeit. Aufgetragen ist die Echoamplitude in Abhängigkeit von 2τ .

ausreicht, ist davon auszugehen, daß die Xenonbelegung auf der Silicaoberfläche im Submonolagenbereich liegt.

6.5 Xenon Monolagensignal

In Kapitel 5 wurde gezeigt, daß der Nachweis von adsorbiertem polarisiertem ^{129}Xe im Submonolagenbereich (bezogen auf einen Metalleinkristall) möglich ist. Für den Nachweis auf Metalleinkristallen darf allerdings die T_1 Zeit nicht zu klein sein. Damit es möglich ist eine Oberfläche mit dem polarisierten Xenon zu belegen und ein Signal zu messen, sollte diese im Bereich von mind. 1 s liegen. In diesem Abschnitt soll der Versuch aufgezeigt werden, ein Signal von auf einer sehr heterogenen Metalloberfläche adsorbiertem polarisiertem ^{129}Xe zu erhalten. Bei den Messungen wurde wieder die schon beschriebene Glasvakuumapparatur verwendet.

6.5.1 Meßergebnisse

Ein halbrunder Glasfinger wurde auf der ebenen Seite im NMR Nachweisbereich mit doppelseitigem Klebeband versehen. Der übrige Teil des Glasfingers wurde mit Teflonband isoliert. Der Glasfinger wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt und mit polarisiertem Xenon belegt. Nach einem sofortigen Puls erhielt man ein NMR Spektrum mit zwei Linien, wobei eine der Linien der ^{129}Xe Eis Linie entsprach. Die zweite Linie ist

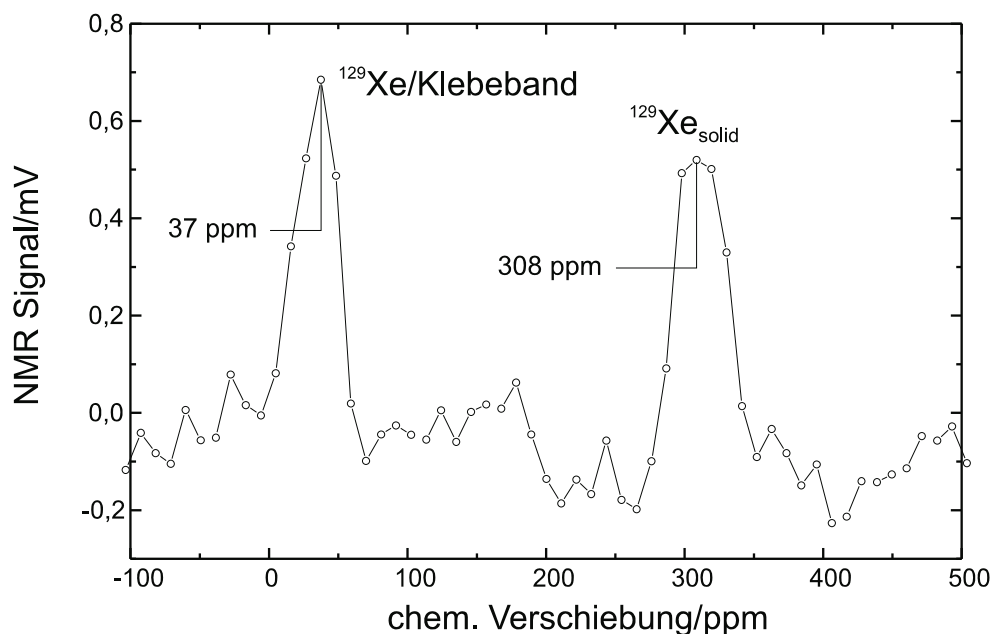


Abbildung 6.11: Darstellung eines ^{129}Xe Monolagensignal von auf Klebeband adsorbiertem Xenon bei 90 K. Zusätzlich ist ein NMR-Signal von festem Xenon zu sehen.

gegenüber der Gaslinie um 37 ppm verschoben. Es handelt sich um ein Monolagensignal von auf dem Klebeband adsorbiertem Xenon. Zur Linienbreite der NMR-Linie von 41 ppm (950 Hz), die gegenüber der auf die Kern-Kern Dipol Wechselwirkung zurückzuführende Linienbreite bei hexagonaler Anordnung des Xenons um 800 Hz größer ist, trägt vielleicht die recht große Protonendichte des Klebebandes bei. Zudem ist das Klebeband nicht nur mit einer Monolage Xenon belegt, sondern auch mit Xenon Eis. Dadurch wechselwirken die einzelnen ^{129}Xe Atome mit unterschiedlich vielen Nachbarn. Dieses führt wiederum zu verschiedenen Resonanzfrequenzen, die alle einen Beitrag zur Linienbreite leisten können. Das Spektrum ist in Abbildung 6.11 gezeigt. Die abgeschätzte T_1 -Zeit liegt im Bereich einiger Sekunden.

Auf dem Klebeband wurde Gold bzw. Silberpulver (Partikelgröße 1,5-2,5 μm) aufgetragen, mit dem Ziel ein Signal von dem auf den Edelmetallpulvern adsorbierten ^{129}Xe zu erhalten. Allerdings wurde nur das schon in Abbildung 6.11 gezeigte Spektrum detektiert. Folgende Gründe können verhindert haben, daß kein Signal von dem auf Gold bzw. Silber adsorbiertem ^{129}Xe im NMR-Spektrum gesehen wurde: zu große Metall-Partikelgröße, so daß das Xenon auf dem Kleber adsorbieren konnte und dort wegen der vielleicht höheren Adsorptionsenergie auch zuerst sitzen bleibt, die Temperatur war nicht niedrig genug oder die T_1 -Zeiten auf den Edelmetallpartikeln sind sehr kurz.

Im Anhang ist ein Signal von Xe/Pd-Pulver dargestellt. Allerdings kann dieses Signal bisher nicht interpretiert werden.

Kapitel 7

Winkelaufgelöste Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (ARUPS) am System Xe/Ir(111)

Die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen wurden von mir an einer Ultrahochvakuumapparatur in der Arbeitsgruppe von Prof. Goldmann an der Universität Kassel durchgeführt. Ziel der Messungen war es, das Adsorptionsverhalten von einer Monolage Xenon auf einer Metall-Einkristalloberfläche, die eine geringe Suszeptibilität hat und sich als mögliches Substrat für spätere NMR-Messungen mit ^{129}Xe anbietet, zu untersuchen. Außerdem sollte die Oberflächenpräparation des Ir(111) Einkristalls im UHV erlernt werden. Deshalb wurden winkelaufgelöste UPS-Messungen am System Xe/Ir(111) vorgenommen. Das System ist in der Literatur mit UPS und einer Photonenenergie von 21,2 eV (He I) noch nicht untersucht worden.

7.1 Theorie

7.1.1 Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie

Strahlt man Photonen mit einer bestimmten Energie $\hbar\omega$ auf einen Festkörper, so werden Elektronen ausgelöst und in verschiedene Richtungen in das Vakuum emittiert. Mit winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (ARUPS) unter Verwendung von ultraviolettem Licht wird die Energieverteilung $E(\vec{k})$ der Elektronen, die sich in einer bestimmten Richtung mit dem Wellenzahlvektor \vec{k} bewegen, gemessen. Mit diesem Verfahren kann die Bandstruktur von Festkörpern bestimmt werden. Der Photoemissionsvorgang ist in Abbildung 7.1 schematisch dargestellt.

Zur Beschreibung kann der Photoemissionsvorgang in drei Stufen unterteilt werden:

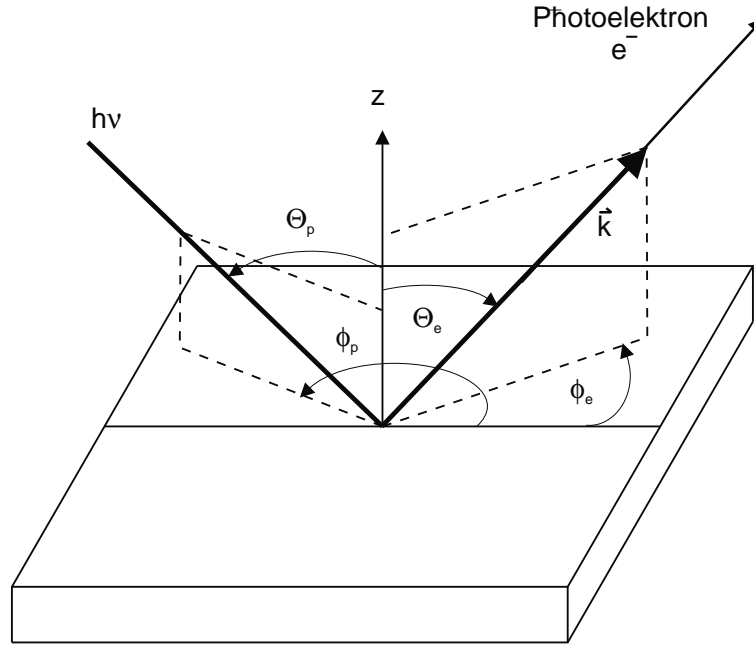


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung des winkelaufgelösten Photoemissionsexperiments (ARUPS). Die Einfallswinkel der Photonen Θ_p , ϕ_p und die Elektronenemissionswinkel Θ_e und ϕ_e sind bzgl. der Kristallachsen angegeben.

- Optische Elektronenanregung,
- Transport des Elektrons zur Kristalloberfläche,
- Transmission des Elektrons durch die Oberfläche in das Vakuum.

Optische Elektronenanregung:

Die Wahrscheinlichkeit der optischen Anregung eines Elektrons vom Grundzustand i in den angeregten Zustand f wird mit Fermis „Goldener Regel“ beschrieben [67]:

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \left\langle f, \vec{k}_f \left| \tilde{H} \right| i, \vec{k}_i \right\rangle \right|^2 \delta(E_f(\vec{k}_f) - E_i(\vec{k}_i) - \hbar\omega) \quad (7.1)$$

\vec{k}_i und \vec{k}_f stehen für den Wellenzahlvektor des Elektrons im Anfangs- bzw. Endzustand. Der Störungsoperator \tilde{H} setzt sich aus dem Impulsoperator \vec{p} und dem Vektorpotential \vec{A} des einfallenden Lichtes zusammen:

$$\tilde{H} = \frac{e}{2m} (\vec{A} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A}) \quad (7.2)$$

mit

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{A}_0 \cdot \exp(-i\omega t + i\vec{q} \cdot \vec{r}). \quad (7.3)$$

Die Energieerhaltung während der Anregung vom Grundzustand E_i in den angeregten Zustand E_f wird durch die δ -Funktion beschrieben. Für die Energie E_f ergibt sich:

$$E_f(\vec{k}_f) = E_i(\vec{k}_i) + \hbar\omega \quad (7.4)$$

Im ausgedehnten Zonenschema muß der reziproke Gittervektor \vec{G} berücksichtigt werden, so daß folgende Beziehung für die Emissionsrichtung des Elektrons gilt:

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{k}_{ph} + \vec{G}. \quad (7.5)$$

Der vom Kristall gelieferte Impuls \vec{G} kann so gedeutet werden, daß bei der Photoemission das Elektron vom Kristall gebeugt wird. Da der Impuls des Photons \vec{k}_{ph} vernachlässigbar klein gegenüber dem reziproken Gittervektor \vec{G} ist, vereinfacht sich die Impulserhaltung im reduzierten Zonenschema zu

$$\vec{k}_i = \vec{k}_f. \quad (7.6)$$

Nach dieser Gleichung finden nur direkte Übergänge statt.

Transport des Elektrons zur Kristalloberfläche:

Die Wahrscheinlichkeit $D(E, \vec{k})$, daß ein Elektron die Oberfläche erreicht, ohne inelastisch gestreut zu werden, ist von der mittleren freien Weglänge $\lambda(E, \vec{k})$ abhängig.

$$D(E, \vec{k}) \sim \lambda(E, \vec{k}). \quad (7.7)$$

Bei Photoemissionsexperimenten liegt die mittlere freie Weglänge im Bereich von 10 bis 20 Å [68]. Die Eindringtiefe der Photonen beträgt dagegen 100 bis 1000 Å, ist also viel größer als die mittlere freie Weglänge der Elektronen. Das bedeutet, daß die meisten der tiefer im Kristall angeregten Elektronen eine inelastische Elektron-Elektron Streuung erfahren und dadurch einen Teil ihrer Energie verlieren. Die Elektronen, die trotz der Streuung die Oberfläche erreichen, führen zu einem strukturlosen Untergrund im Photoemissionsspektrum und werden als Sekundärelektronen bezeichnet.

Transmission des Elektrons durch die Oberfläche in das Vakuum:

Beim Austritt aus der Oberfläche koppelt das Elektron an einen freien Elektronenzustand des Vakuums an. Dabei wird das Elektron, wie in Abbildung 7.2 dargestellt,

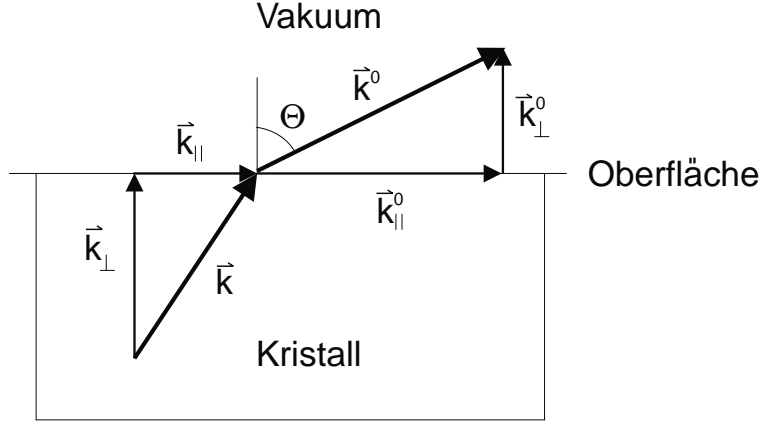


Abbildung 7.2: Transmission eines Elektrons e^- durch die Kristalloberfläche in das Vakuum.

gebeugt. Der Impuls des Elektrons ist im Kristall \vec{k} und im Vakuum \vec{k}^0 . Der zur Oberfläche senkrechte Wellenvektor \vec{k}_\perp bleibt bei der Transmission nicht erhalten, für den zur Oberfläche parallelen Vektor \vec{k}_\parallel dagegen gilt:

$$\vec{k}_\parallel^0 = \vec{k}_\parallel + \vec{G}_\parallel, \quad (7.8)$$

wobei \vec{G}_\parallel die zur Oberfläche parallele Komponente eines reziproken Gittervektors ist. Die bei der Photoelektronenspektroskopie vom Analysator gemessene kinetische Energie ist gegeben durch:

$$E_{kin} = \frac{\hbar^2}{2m}(k_\parallel^0{}^2 + k_\perp^0{}^2) = E_f - E_V \quad (7.9)$$

mit E_f als Energie des Elektrons und E_V als Vakuumenergie. Die zur Oberfläche parallele Komponente des Wellenvektors im Vakuum \vec{k}_\parallel^0 kann aus

$$k_\parallel^0 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}} \sin \Theta \quad (7.10)$$

berechnet werden, dabei ist Θ der Winkel des austretenden Elektrons bezüglich der Oberflächennormalen. Finden keine Oberflächenumklapprozesse statt, so ist $\vec{k}_\parallel^0 = \vec{k}_\parallel$ und es kann durch Variation von Θ anhand von Gleichung 7.10 die zur Oberfläche parallele Bandstruktur $E(\vec{k}_\parallel)$ ausgemessen werden. Für die senkrechte Komponente des Wellenvektors im Vakuum \vec{k}_\perp^0 gilt:

$$k_\perp^0 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}} \cos \Theta. \quad (7.11)$$

Die senkrechte Bandstruktur ist mit dieser Gleichung nicht bestimmbar, da es beim Durchtritt der Oberfläche für \vec{k}_\perp keine Erhaltungsregel gibt, \vec{k}_\perp ist dennoch festgelegt.

7.1.2 Photoemission von adsorbiertem Xenon (PAX)

Die von Wandelt eingeführte PAX-Methode [69] ermöglicht, Informationen über die Struktur von heterogenen Oberflächen auf atomarer Skala durch Messungen der „lokalen Austrittsarbeit“ zu erhalten. Dabei kommen zwei wesentliche Eigenschaften des Xenons zum Tragen. Dadurch, daß Xenon auf Metalloberflächen physisorbiert, bleiben die geometrische Struktur und die elektronischen Eigenschaften der Xenonatome und der Substratoberfläche im wesentlichen erhalten. Bei der Physisorption zeigen die Xenonatome eine Anbindung an das Vakuumniveau des Substrats und zwar, wie im folgenden erklärt wird, an das lokale Vakuumniveau. Eine Anbindung an das Fermi-niveau, wie es z.B. das auf Pd(111)- und Ni(111)-Oberflächen chemisorbierte Adsorbat CO zeigt [70], ist bei adsorbiertem Xenon nicht gegeben. Zudem ist der Abstand zwischen dem adsorbierten Xenonkern, das einen Radius von 2,25 Å hat, und der Metallsubstratoberfläche etwa 3 Å groß [69]. Ein typisches Photoelektronenspektrum von adsorbiertem Xenon auf einer Metalloberfläche, hier Ir(111), ist in Abbildung 7.3 dargestellt.

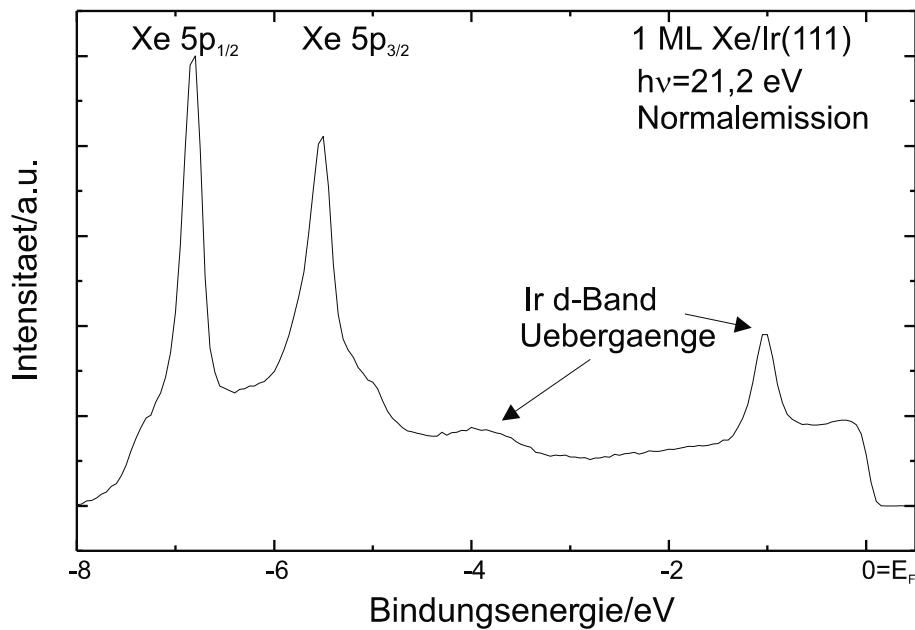


Abbildung 7.3: UP Spektrum von 1 ML Xe/Ir(111) in Normal-emission.

Bei der Photoelektronenspektroskopie ist die Bindungsenergie des Adsorbats bezogen auf das Fermi-niveau des Substrats $E_B^F(ads.)$ eine leicht zugängliche Größe. Die

Bindungsenergie des Adsorbats bzgl. des Vakuumniveaus der Probe $E_B^V(ads.)$ läßt sich aus dieser Größe und der makroskopischen Austrittsarbeit des adsorbatbedeckten Substrats Φ zu

$$E_B^V(ads.) = E_B^F(ads.) + \Phi \quad (7.12)$$

bestimmen. Bei Berücksichtigung des Einflusses der Adsorbatposition bzgl. der Dipolschicht D der Substratoberfläche auf die kinetische Energie der Photoelektronen ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$E_B^V(ads.) = E_B^F(ads.) + \Phi - b \cdot D. \quad (7.13)$$

Befindet sich das adsorbierte Teilchen außerhalb der Dipolschicht, so ist $b=0$. Die Dipolschicht eines Metallsubstrats ragt etwa 2 Å aus der Oberfläche heraus. Der Abstand zwischen dem Xenon und der Substratoberfläche hingegen beträgt etwa 3 Å [69]. Das bedeutet, daß Xenon außerhalb der Dipolschicht bindet und der Term $b \cdot D$ gleich Null ist. Allerdings ist dies eine sehr vereinfachte Darstellung, da der angegebene Abstand des Xenons von der Oberfläche wahrscheinlich auf den Schwerpunkt des Xenons bezogen ist und deshalb ein Teil des adsorbierten Atoms sich innerhalb von D befindet. Ein Hinweis darauf ist auch die im weiteren Text erwähnte von adsorbiertem Xenon induzierte Austrittsarbeitänderung des Substrats.

Der Zusammenhang zwischen $E_B^V(5p_{1/2})$ und $E_B^F(5p_{1/2})$ für das $5p_{1/2}$ -Niveau von auf verschiedenen Metall-Substraten adsorbiertem Xenon wurde von Wandelt [69] wie folgt angegeben:

$$E_B^V(5p_{1/2}) = E_B^F(5p_{1/2}) + \Phi_{Substrat} = 12,3 \pm 0,1 \text{ eV}, \quad (7.14)$$

d.h., daß der Wert von $E_B^V(5p_{1/2})$ substratunabhängig ist. Bei dieser Betrachtung, die bei Sättigungsbelegung der Substratoberfläche und mit winkelintegrierter Photoelektronenspektroskopie vorgenommen wurde, ging nicht ein, daß die Wechselwirkung zwischen den Xenonatomen des 5p-Niveaus bei Sättigungsbelegung zu einer zweidimensionalen Bandstruktur führt. Bei winkelintegriertem UPS wird in einer nicht definierten Weise über die Brillouinzone integriert und über die Bandstruktur gemittelt. Zudem wird nicht berücksichtigt, daß die Austrittsarbeit des reinen Substrats durch die Xenonadsorption geändert wird [71]. Eine diesen Gegebenheiten angepaßte Berechnung der Bindungsenergie $E_B^V(5p_{1/2})$ erfolgt am Γ -Punkt und lautet [71]:

$$E_B^V(5p_{1/2}, \Gamma) = E_B^F(5p_{1/2}, \Gamma) + \Phi = 11,8 \pm 0,1 \text{ eV}. \quad (7.15)$$

Soweit ist diese Betrachtung für homogene Oberflächen gültig.

Liegt eine nicht perfekte Oberfläche mit Defekten auf atomarer Skala (z.B. Punktdefekte, Stufen, Adatome usw.) vor, so führt jeder dieser Defekte zu einer lokalen Ladungsumverteilung und somit zu einer charakteristischen Variation des Oberflächenpotentials $\Phi_i(z)$ an diesem Punkt.

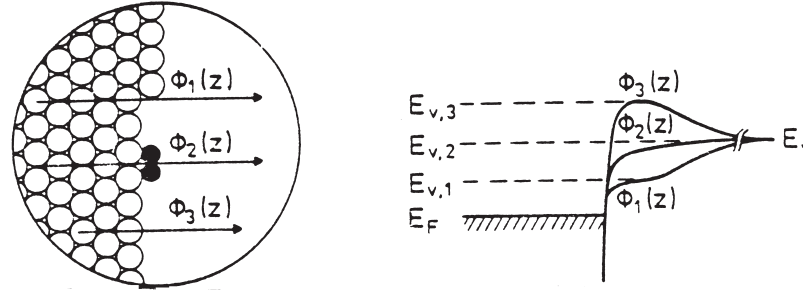


Abbildung 7.4: links: Darstellung eines Oberflächenbereichs mit strukturellen und chemischen Defekten auf atomarer Skala. rechts: Änderung des lokalen elektrostatischen Potentials $\Phi_i(z)$ durch verschiedene Oberflächenplätze. Die Oberflächen-Potentiale $E_{V,i}$ gehen in E_V über. Entnommen aus [84].

In Abbildung 7.4 ist eine solche Oberfläche mit drei unterschiedlichen Oberflächenpotentialen dargestellt. In großer Entfernung z von der Oberfläche münden die unterschiedlichen Oberflächenpotentiale in ein Potential, das Vakuum-Niveau E_V . Es muß zwischen der makroskopischen Austrittsarbeit des Kristalls $\Phi_{Substrat}$ und der „lokalen Austrittsarbeit“ $\Phi_{loc,i}$ der verschiedenen Plätze auf der Kristalloberfläche unterschieden werden.

Führt man ein mikroskopisches Oberflächenpotential $E_{V,i}$ ein, so kann die „lokale Austrittsarbeit“ nach

$$E_{V,i} - E_F = \Phi_{loc,i} \quad (7.16)$$

bestimmt werden. Mit Photoelektronenspektroskopie an adsorbiertem Xenon besteht nun die Möglichkeit, das Oberflächenpotential $\Phi_i(z)$ in einem Abstand $z \sim 3 \text{ \AA}$ von der Oberfläche entfernt zu messen, also noch sehr nah an der Oberfläche. Damit kann das lokale Potential und damit auch $\Phi_{loc,i}$ für sehr kleine Oberflächenabschnitte definiert werden.

Veranschaulichen läßt sich dieser Zusammenhang anhand des in Abbildung 7.5 dargestellten Potential-Diagramms von zwei Xenonatomen, die auf einer heterogenen Metalloberfläche mit zwei unterschiedlichen lokalen Austrittsarbeiten $\Phi_{loc,i}$ adsorbiert sind. In der linken Hälfte der Abbildung ist das Xenonatom auf der Oberfläche adsorbiert mit $E_{V,1}$ als lokalem Vakuum-Niveau, E_F als Fermi-Niveau und $\Phi_{loc,1}$ als Aus-

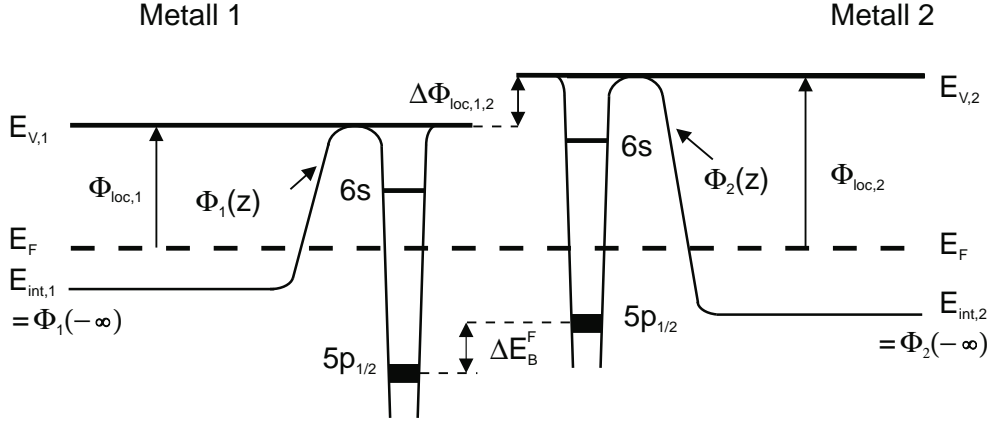


Abbildung 7.5: Energiedarstellung.

trittsarbeit der betrachteten Position. Die Änderung des elektrostatischen Potentials $\Phi_1(z)$, die eine Ladung erfährt, wenn sie durch die Oberfläche in den „bulk“ des Metalls an dieser Position gebracht wird, verbindet $E_{V,1}$ außerhalb der Oberfläche mit $E_{int,1}$ innerhalb des Metalls. Die beiden Niveaus unterscheiden sich nur bis zu einem Abstand von etwa 2 Å oberhalb der Metalloberfläche. Da Xenon-Metall Abstände aber, wie schon erwähnt, etwa 3 Å betragen [69], befindet sich das adsorbierte Xenonatom nach dieser Betrachtung außerhalb der Oberflächenpotentialbarriere. Genauso ist die rechte Hälfte der Abbildung 7.5 zu verstehen. Da das Fermi-Niveau der beiden Adsorptionspositionen denselben Wert hat, verschiebt sich der Potentialwall des auf Position 2 adsorbierten Xenonatoms zusammen mit $E_{V,2}$ um $\Delta\Phi_{loc,1,2}$ und wegen der Konstanz von $E_B^V(5p_{1/2})_{ads}$ auch das $5p_{1/2}$ -Niveau. Daraus ergibt sich folgende Beziehung:

$$\Delta E_B^F(5p_{1/2}) = -\Delta\Phi_{loc,1,2}. \quad (7.17)$$

Die mit UPS meßbare Bindungsenergie $E_B^F(5p)$ von adsorbiertem Xenon bzgl. des Fermi-Niveaus ist also auch sensitiv auf die „lokale Austrittsarbeit“ oder das lokale Potential von heterogenen Oberflächen.

7.2 Experimenteller Aufbau

Die UHV-Apparatur ist in Abbildung 7.6 schematisch dargestellt. Die für das Experiment wichtigsten Komponenten sind im folgenden aufgeführt:

- UPS-Resonanzlampe: Mit der Edelgasentladungslampe wurde Ne I-(16,670 eV, 16,848 eV) und He(I)-(21,217 eV) Strahlung erzeugt. Das Licht wurde nicht polarisiert.

Elektronen-Energieanalysator

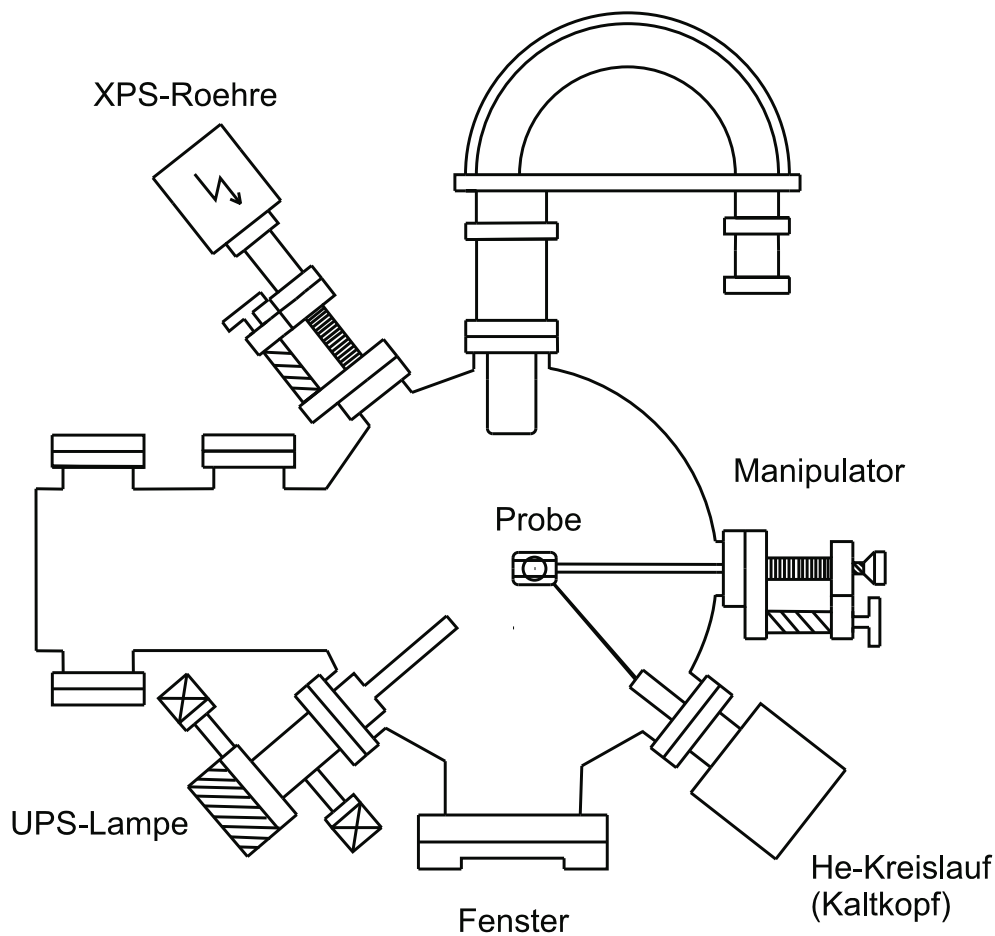


Abbildung 7.6: Schematischer Aufbau der UHV-Apparatur.

- XPS-Röntgenröhre: Diese ist mit Aluminium- und Magnesiumanoden ausgestattet. Verwendet wurde nur die Aluminiumanode. Mit der XPS-Röntgenröhre wurde die Sauberkeit und die Belegung des Ir(111)-Kristalls bestimmt.
- Hemisphärischer Elektronen-Energieanalysator mit elektrostatischem Linsensystem: Mit diesem wurde die kinetische Energie der Photoelektronen bestimmt. Am Eingang des Analysators befindet sich eine Blende, mit der die Winkelauflösung des Experiments eingestellt werden kann. Am Ausgang ist ein Channeltron (Elektronenvervielfacher) angebracht.
- Manipulator zur Translation und Rotation der Probe.
- Geschlossener Helium-Kreislauf mit Kompressor und Expander zur Kristallkühlung. Der Expanderkopf ist über eine Kupferlitze mit dem Probenhalter verbunden. Es wurden Temperaturen um die 55 K erreicht.

- LEED-System.
- Sputter-Kanone.

Als Enddruck wurden in der mit einer Öldiffusionspumpe mit Kühlfalle und einer Titan-Sublimationspumpe evakuierten Apparatur $1 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht.

Der mit einer Nut versehene Kristall wird zwischen zwei Wolframdrähten, die durch einen Kupferring gesteckt werden, gehalten. Der Kristall wird über Elektronenstoß geheizt. Er liegt dabei auf Erdpotential und die Wendel auf 1000 Volt. Der Einfallswinkel der Photoelektronen bezüglich des Elektronen-Energieanalysator kann mit einer kreisförmigen Blende variiert werden. Die Öffnungen haben einen Durchmesser von $\emptyset = 1$ mm bzw. $\emptyset = 3$ mm. Damit werden Winkelauflösungen von $\Delta\Theta_e = \pm 0,9^\circ$ bzw. $\Delta\Theta_e = \pm 2^\circ$ erreicht. Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden mit einer Winkelauflösung von $\Delta\Theta_e = \pm 2^\circ$ durchgeführt. Für die k -Vektor Auflösung ergibt sich nach Gleichung 6.11:

$$\Delta k_{\parallel} = \sqrt{\frac{2mE_{kin}}{\hbar^2}} (\cos \Theta_e) \Delta \Theta_e. \quad (7.18)$$

Die theoretische Energieauflösung ist nach [72] zu $\Delta E = 43,7$ meV bei den folgenden Einstellungen bestimmt, einem Analysatorradius von $R_0 = 100$ mm, einem Eintrittsspalt von $\Delta S_1 = 4$ mm, einem Austrittsspalt von $\Delta S_2 = 1$ mm und einer Pass-Energie des Analysators von $4,0$ eV.

7.3 Der Ir(111) Einkristall

7.3.1 Oberflächenpräparation

Der Iridiumkristall mit einem Durchmesser von 10 mm wurde mit einer Ringnut versehen und poliert gekauft. Die Hauptverunreinigungen sind Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Phosphor [73]. Dabei ist zu beachten, daß es nicht möglich ist, einen Iridium Einkristalls vollständig von Sauerstoff zu befreien, da Sauerstoff ab 300 K in den bulk hineindiffundiert [74]. Gereinigt wurde die Kristalloberfläche in drei Schritten. Zuerst wurde ca. 30 min mit Ar^+ Ionen (konstanter Einlaß $4 \cdot 10^{-5}$ mbar Ar) gesputtert, dann wurde der Kristall 10 min bei einer Temperatur von 800-1000 K in Sauerstoff ($2 \cdot 10^{-7}$ mbar) geglüht und anschließend mehrmals bis etwa 1400 K erwärmt. Somit sollte der Sauerstoff, der bei kleinen Bedeckungen bei 1245 K desorbiert [74], von der Oberfläche recht gut entfernt worden sein.

Abbildung 7.7 zeigt ein XPS-Spektrum des Kristalls nach der Reinigung. Es ist nur noch die erwähnte „Restsauerstoffverunreinigung“ im bulk zu sehen. Nach dieser

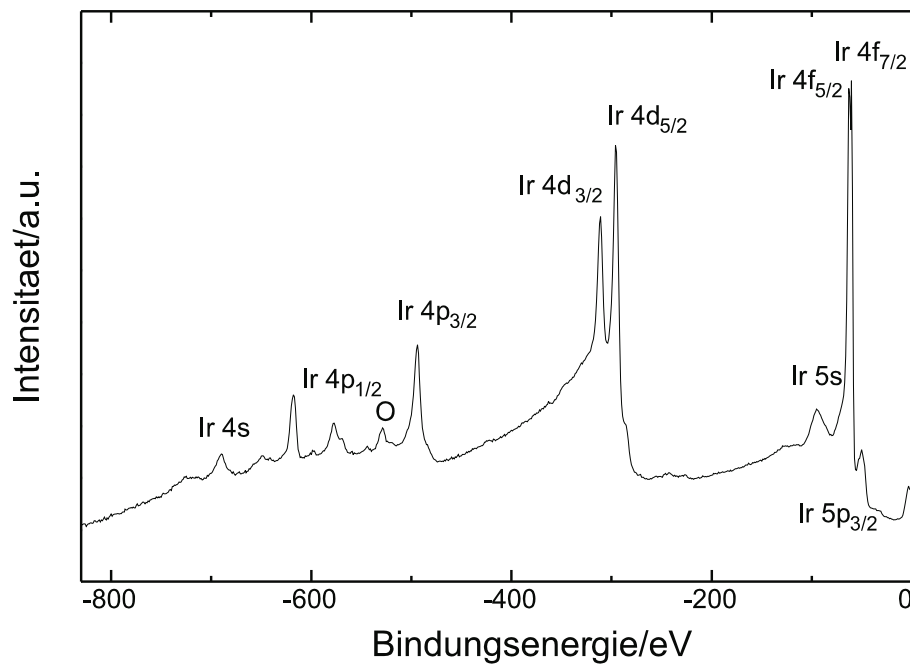


Abbildung 7.7: XPS der sauberen Ir(111) Oberfläche; aufgenommen mit $\hbar\omega = 1487$ eV.

Reinigungsprozedur konnte im LEED die erwartete hexagonale Struktur beobachtet werden.

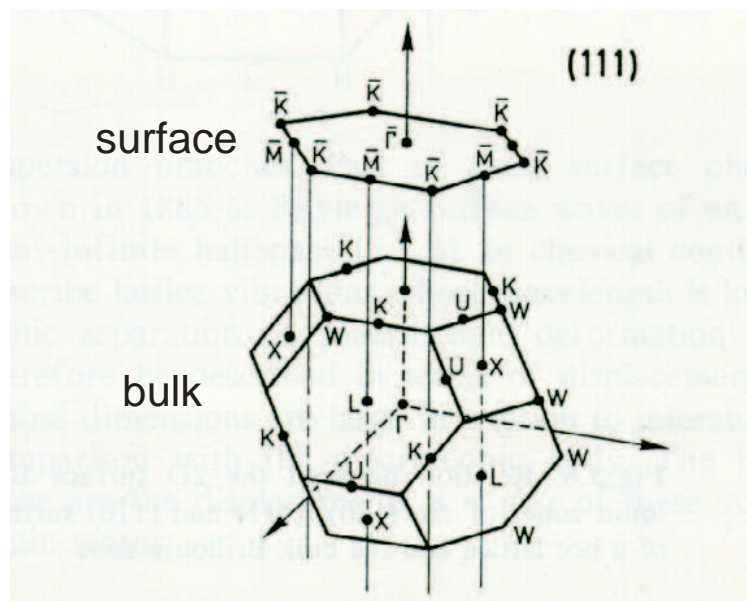


Abbildung 7.8: Volumenbrillouinzone des fcc-Gitters von Ir und Oberflächenbrillouinzone von Ir(111). Es werden die Richtungen $\overline{\Gamma M}$ und $\overline{\Gamma K}$ untersucht. Aus [67].

In Abbildung 7.8 sind die Volumen- und die Oberflächenbrillouinzone des kubisch

flächenzentrierten (fcc) Ir(111) Einkristalls dargestellt. Der Kristall wurde für die Experimente in zwei unterschiedlichen Richtungen eingebaut, zum einen so, daß bei Variation des Elektronenaustrittswinkels Θ_e die Γ LUX-Spiegelebene der Volumenbrillouinzone und somit die $\overline{\Gamma K}$ -Oberflächenbrillouinzone spektroskopiert wurde, zum anderen so, daß die $\overline{\Gamma M}$ -Oberflächenbrillouinzone spektroskopiert wurde. Eine UPS-Aufnahme der sauberen Ir(111) Oberfläche in Normalemission ist in Abbildung 7.9 gezeigt. Die Aufnahme wurde mit He(I)-Licht mit 21,217 eV bei Raumtemperatur, einer Energieauflösung von 43,7 meV und einer Winkelauflösung $\Delta\Theta_e = \pm 2^\circ$ durchgeführt.

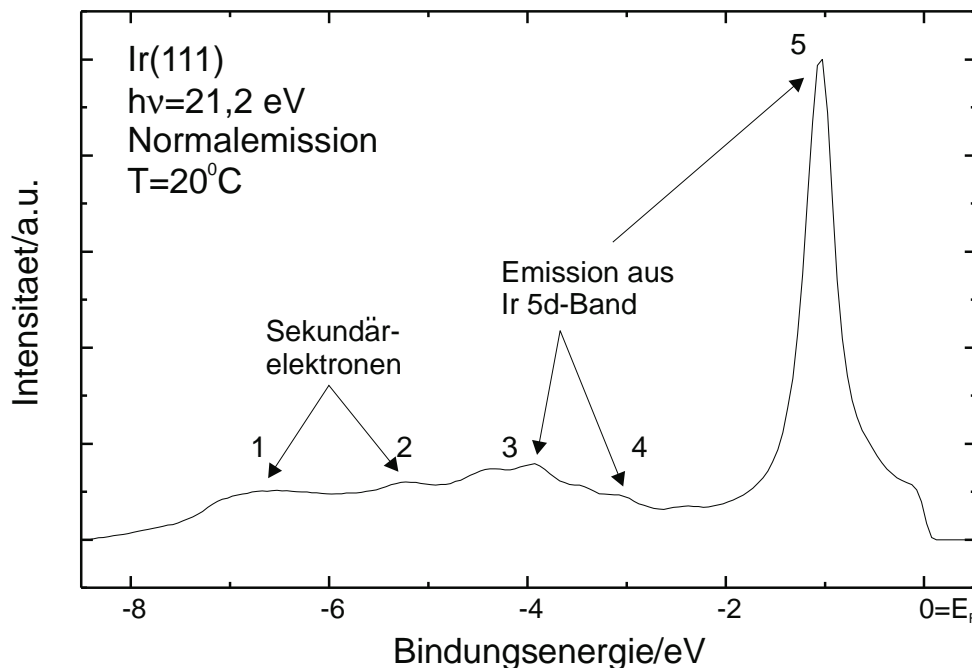


Abbildung 7.9: UPS der sauberen Ir(111)-Oberfläche. Aufgenommen mit He(I)-Strahlung in Normalemission. Die mit 1 und 2 bezeichneten Peaks stammen von Sekundärelektronen, die mit 3, 4 und 5 bezeichneten Peaks stammen von besetzten Zuständen des 5d-Bandes von Ir(111). Diese dispersieren bei Änderung des Elektronenaustrittswinkels. Identifiziert nach van der Veen [75].

7.4 Experimentelle Untersuchungen

7.4.1 Xe/Ir(111)

Xenon physisorbiert auf den meisten Metalloberflächen bei Temperaturen unter 100 K. Dabei ist die Wechselwirkung zwischen dem Substrat und den Xe-Adatomen relativ klein, allerdings ist die laterale Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Ato-

men nicht zu vernachlässigen. Die Bildung von Xenon Schichten ist stark temperaturabhängig, auf Ir(111) ist die Bildung einer zweiten Lage erst bei Temperaturen um etwa 55 K möglich [76]. Die Wachstumsuntersuchungen von Xe/Ir(111) wurden in dieser Arbeit mit UPS (He(I)-Strahlung) in Normalemission durchgeführt. Die Kristalltemperatur lag bei 55 K, daher konnte Wachstum der zweiten Lage beobachtet werden.

Nach LEED Aufnahmen [76] wächst Xe auf Ir(111) mit einer $\sqrt{3} \times \sqrt{3}(\text{R}30^\circ)$ Überstruktur auf. Bei zunehmender Bedeckung geht die kommsurable Phase mit einem Xe-Xe Abstand $d_{\text{Xe-Xe}} = 4,8 \text{ \AA}$ in eine bei einer Monolage inkommensurable hexagonal dichteste Packung mit $d_{\text{Xe-Xe}} = (4,4 \pm 0,05) \text{ \AA}$, die am Substrat ausgerichtet ist, über. Der Atomabstand in einem Xenon Kristall beträgt zum Vergleich $d_{\text{Xe-Xe}} = 4,37 \text{ \AA}$.

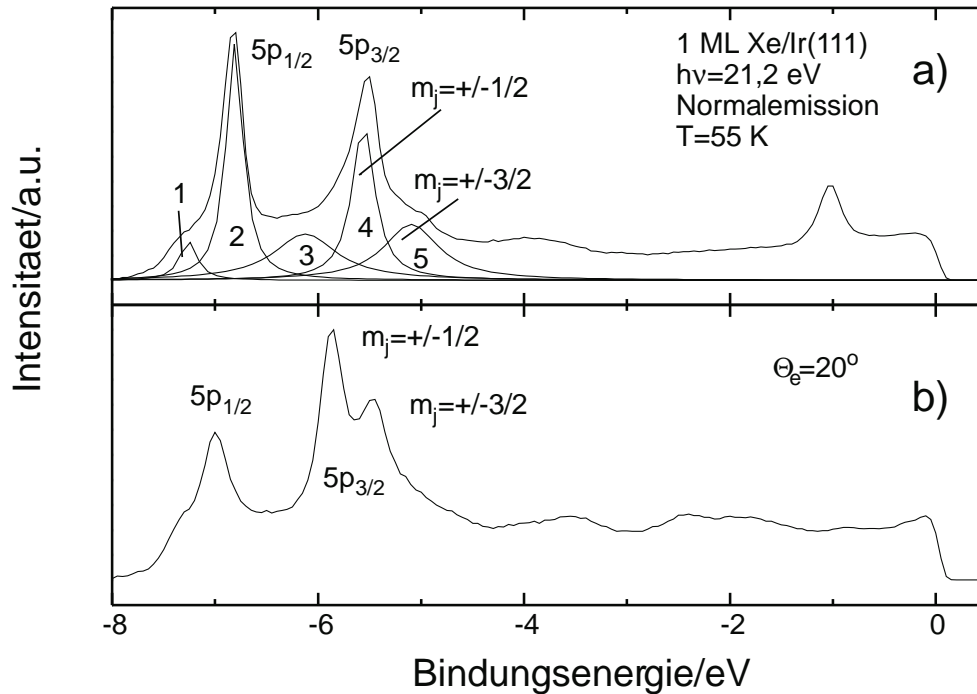


Abbildung 7.10: a) UPS in Normalemission der inkommensurablen Struktur von 1 ML Xe/Ir(111). Angefitet sind fünf Lorentzkurven, wobei 1 und 3 die indirekten Übergänge, 2 den $5p_{1/2}$ -Zustand, 4 und 5 den $5p_{3/2}$ -Zustand mit den magn. Quantenzahlen $m_j = \pm 1/2$ bzw. $m_j = \pm 3/2$ darstellen. b) ARUPS von 1ML Xe/Ir(111) bei einem Elektronenaustrittswinkel von 20° . Deutlich zu sehen ist die Aufspaltung des $5p_{3/2}$ -Zustandes in die zwei Komponenten mit $m_j = \pm 1/2$ und $m_j = \pm 3/2$.

In Abbildung 7.10 a) ist ein typisches Photoelektronenspektrum von einer Mono-

lage Xe/Ir(111) in Normalemission dargestellt. Das aufgespaltene Xenon $5p$ -Orbital ist energetisch gut von dem Iridium $5d$ -Zustand zu unterscheiden. Die Ursache für die Aufspaltung des $5p$ -Orbitals in die $5p_{1/2}$ und $5p_{3/2}$ Zustände ist die Spin-Bahn-Kopplung. Der $5p_{3/2}$ Zustand spaltet bei dem adsorbierten Xenon im Gegensatz zum gasförmigen Xenon aufgrund der lateralen Wechselwirkung der Xenonatome untereinander und der schwachen Wechselwirkung mit dem Substrat, wobei diese fast vernachlässigbar klein ist, in zwei Komponenten mit den magnetischen Quantenzahlen $m_j = \pm 1/2$ bzw. $m_j = \pm 3/2$ auf [77, 78, 79]. Die Größe der Aufspaltung ist von dem Abstand der Xenon Atome abhängig, also bedeckungsabhängig. In das Spektrum der Abbildung 7.10 wurden fünf Lorentzkurven gefittet. Die Peaks 2, 4, 5 kennzeichnen die $5p_{1/2}$, $5p_{3/2}$ ($m_j = \pm 1/2$) bzw. $5p_{3/2}$ ($m_j = \pm 3/2$) Zustände. Die Aufspaltung des $5p$ Niveaus durch die Spin-Bahn Kopplung am Γ -Punkt beträgt 1,45 eV, die Aufspaltung des $5p_{3/2}$ Zustandes 0,43 eV bei 1 ML Xenon. Die mit 1 und 3 bezeichneten Peaks sind indirekte Übergänge, die bei Änderung des Austrittswinkels der Elektronen nicht dispergieren. Sie entstehen bei einer inkommensurablen Struktur des Adsorbats durch Streuung von Photoelektronen aus verschiedenen Bereichen der Adsorbat Brillouin Zone am Substrat (Elektron-Phonon-Streuung), überwiegend von emittierten Elektronen aus Bereichen mit hoher Zustandsdichte [80, 81]. Die Aufspaltung des $5p_{3/2}$ Zustandes ist sehr deutlich in Abbildung 7.10 b) zu sehen, bei dieser Aufnahme betrug der Elektronenaustrittswinkel $\Theta_e = 20^\circ$. Anhand der energetischen Position des $5p_{1/2}$ Zustandes läßt sich die Xenon induzierte Änderung der Austrittsarbeit bestimmen:

$$\Delta\Phi_{Xe} = \hbar\omega - E_{kin} + E_B^F - \Phi_{Ir}. \quad (7.19)$$

Mit $\hbar\omega = 21,217$ eV, $E_{kin} = 9,27$ eV, $E_B^F = -6,81$ eV und $\Phi_{Ir} = 5,76$ eV ([82, 65]) ergibt sich $\Delta\Phi_{Xe} = (-0,62 \pm 0,08)$ eV. Der Wert für die Änderung der Austrittsarbeit bei der Physisorption von einer Monolage Xenon auf Pt(111), einem mit diesem vergleichbarem System, liegt bei $\Delta\Phi_{Xe} = -0,6$ eV [80, 83]. Schönhense [76] gibt eine Abnahme der Austrittsarbeit von mehr als einem halben eV bei der Bedeckung von einer Ir(111) Oberfläche mit einer Monolage Xe an.

In Abbildung 7.11 ist das Aufwachsen von Xe/Ir(111) bis zu einer Monolage in Normalemission zu sehen. Es konnten bei der vorliegenden Oberflächentemperatur bis zu zwei Lagen Xenon adsorbiert werden. Das Wachstum der zweiten Lage beginnt erst, wenn die erste vollständig aufgewachsen ist.

7.4.2 2D-Bandstruktur von Xenon

Wegen der sehr schwachen Wechselwirkung von adsorbiertem Xenon mit dem Substrat bleiben die elektronischen Eigenschaften sowohl des Substrats als auch des Adsorbats

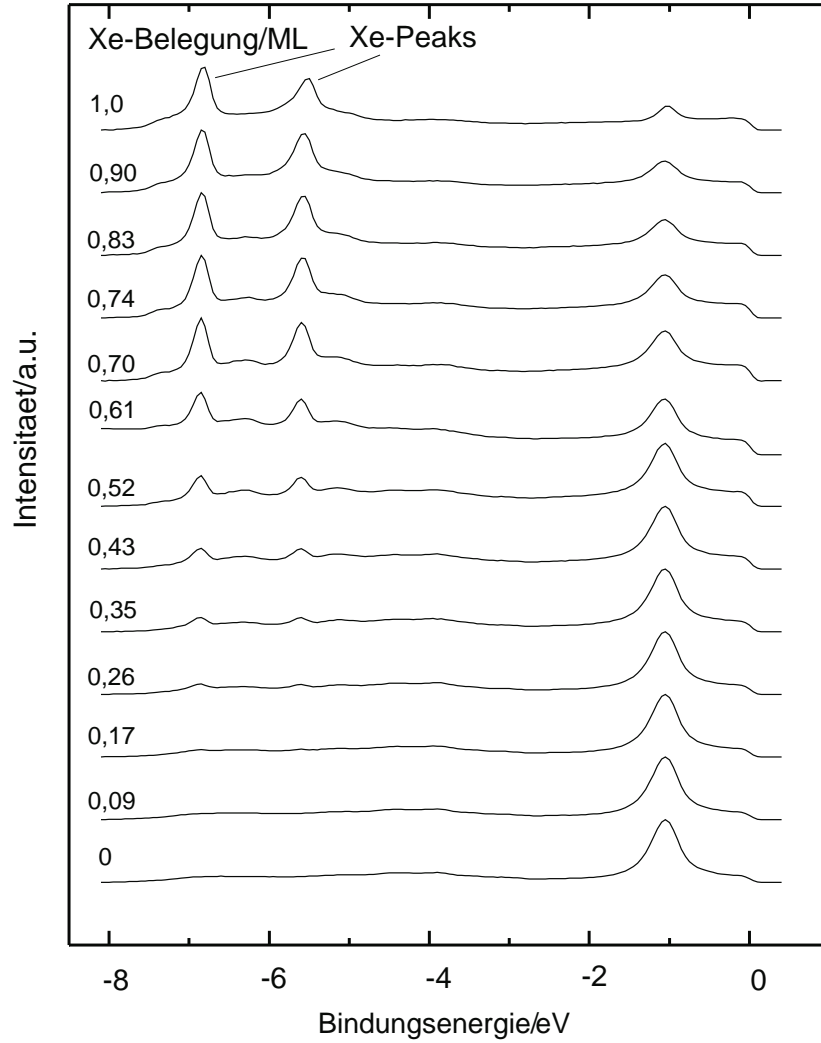


Abbildung 7.11: Normalemissionspektrum von Xe/Ir(111) bei zunehmender Xe Bedeckung.

beinahe vollständig erhalten und das Substrat hat sehr geringen Einfluß auf die zweidimensionale elektronische Bandstruktur des Xenons. Das Dispersionsverhalten wird fast ausschließlich von der lateralen Wechselwirkung der Xenon Atome untereinander bestimmt. Somit eignet sich auf Metall-Einkristalloberflächen adsorbiertes Xenon als Modellsystem zur Charakterisierung von isolierten atomaren Monolagen.

Bei der Aufnahme von Spektren mit einem Austrittswinkel $\Theta_e \neq 0^\circ$ dispergieren die Energien der Xenon Peaks. Der k-Vektor parallel zur Oberfläche bleibt bei der Brechung an dieser erhalten und kann aus folgender Gleichung bestimmt werden (s. Gleichung 7.10):

$$k_{||}^0 [\text{\AA}^{-1}] = 0,512 \sqrt{E_{kin} [\text{eV}]} \sin \Theta_e. \quad (7.20)$$

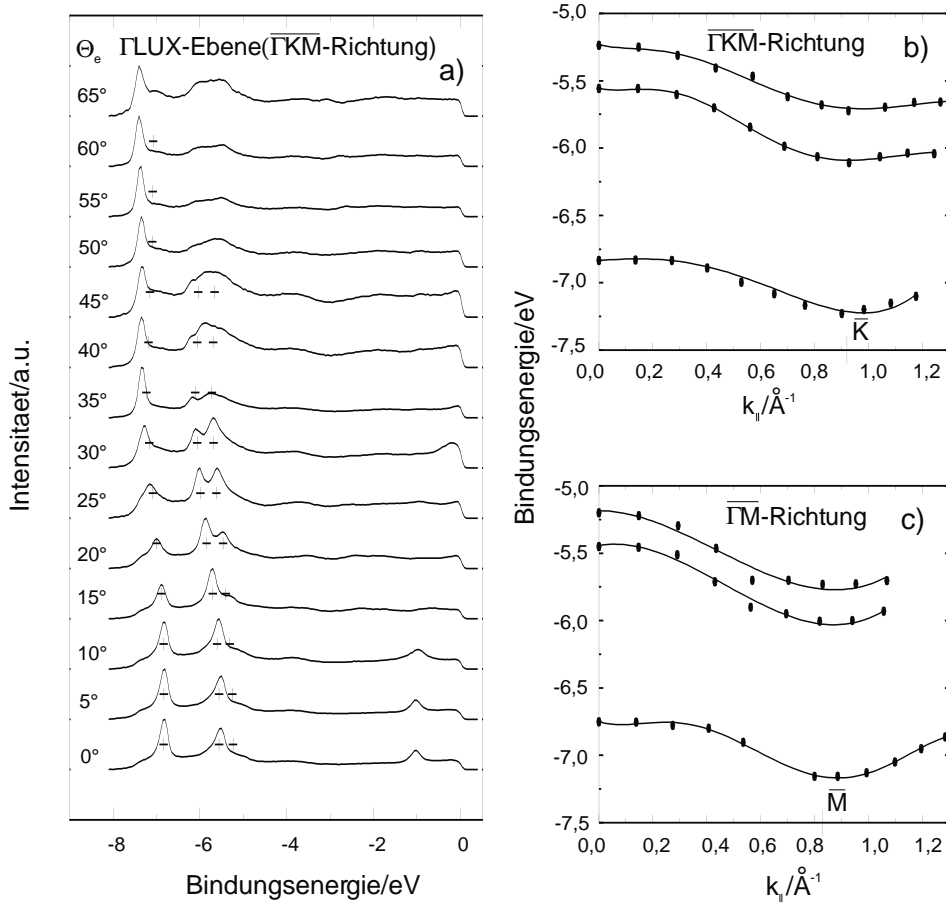


Abbildung 7.12: a) UPS von 1 ML Xe/Ir(111) bei $T = 55$ K und einer Photonenenergie $\hbar\omega = 21,2$ eV; Spektroskopiert wurde die $\Gamma\bar{K}$ -Richtung der Oberflächenbrillouinzone des Xenon Adsorbats. b) Dargestellt ist die entsprechende 2D-Bandstruktur. c) 2D-Bandstruktur von 1 ML Xe/Ir(111). Spektroskopiert wurde in $\Gamma\bar{M}$ -Richtung der Xe Oberflächen Brillouinzone.

In Abbildung 7.12 ist das Dispersionsverhalten des 5p-Niveaus von einer physisorbierten Monolage Xenon auf Ir(111) in der $\Gamma\bar{LUX}$ -Richtung der Volumenbrillouinzone dargestellt.

Das entspricht der $\Gamma\bar{K}$ -Richtung der Xenon Oberflächenbrillouinzone (s. Abbildung 7.13), da Xenon in einer $\sqrt{3} \times \sqrt{3}(\text{R}30^\circ)$ Überstruktur auf Ir(111) aufwächst und beim Übergang in die inkommensurable Phase eine am Substrat orientierte hexagonal dichteste Packung bildet. Die nicht dispergierenden Strukturen sind die schon erwähnten indirekten Übergänge. In Abbildung 7.12 b) ist die entsprechende experimentell bestimmte zweidimensionale Bandstruktur $E(k_{||})$ gezeigt. Der Abstand der Xenon Atome d_{Xe-Xe} lässt sich aus der Größe der ersten Oberflächenbrillouinzone in der $\Gamma\bar{K}$ -Richtung

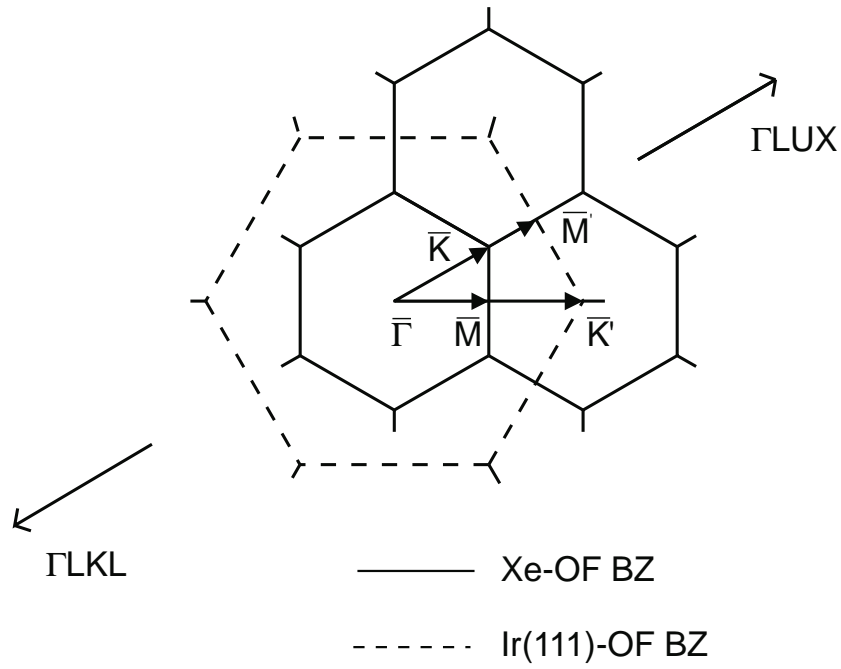


Abbildung 7.13: Struktur Modell der Xenon Überstruktur auf Ir(111). Dargestellt sind sowohl die Oberflächenbrillouinzone des Substrats als auch die des Adsorbats.

berechnen:

$$|\vec{G}| = 2 |\overline{\Gamma K}| = \frac{2\pi}{d_{Xe-Xe} \cdot \sin 60^\circ \cdot \cos 30^\circ}. \quad (7.21)$$

Der Wert für $\overline{\Gamma K}$ wurde aus der Symmetrielinie der Dispersion in Abbildung 7.12 b) zu $\overline{\Gamma K} = 0,93 \text{ \AA}^{-1}$ bestimmt. Damit ergibt sich für den Atomabstand

$$d_{Xe-Xe} = (4,5 \pm 0,1) \text{ \AA}. \quad (7.22)$$

Abbildung 7.12 c) zeigt die gemessene zweidimensionale Bandstruktur $E(k_{||})$ von 1 Monolage Xenon in der $\overline{\Gamma M}$ -Richtung der Oberflächenbrillouinzone des Xenons. Der Atomabstand läßt sich aus

$$2 |\overline{\Gamma M}| = \frac{\pi}{d_{Xe-Xe} \cdot \sin 60^\circ} \quad (7.23)$$

berechnen. Mit dem experimentell bestimmten Wert $\overline{\Gamma M} = 0,82 \text{ \AA}^{-1}$ ergibt sich für den Xenon Atomabstand

$$d_{Xe-Xe} = (4,42 \pm 0,1) \text{ \AA}. \quad (7.24)$$

Die Abstände sind untereinander und mit dem Ergebnis von Schönhense et al. für eine Monolage Xe/Ir(111) [76] von $(4,4 \pm 0,05) \text{ \AA}$ in guter Übereinstimmung.

7.4.3 Xenon Adsorption auf heterogenen Oberflächen

Wie in Abbildung 7.4 gezeigt, variiert das Oberflächenpotential einer realen Oberfläche mit der lokalen Ladungsdichte. Bei einer chemisch oder topographisch stark inhomogenen Oberfläche ist dieser Effekt noch ausgeprägter. In Abhängigkeit von der Beschaffenheit der Oberflächenposition i sind die der Oberfläche sehr nahen Potentiale $E_{B,i}^V$ energetisch unterschiedlich weit von der Fermienergie E_B^F entfernt. Da das Xenon Potential an das lokale Oberflächenpotential $E_{B,i}^V$ des Platzes, auf dem es adsorbiert ist, gebunden ist, sind im UPS einer inhomogenen Oberfläche je nach Beschaffenheit mehrere Xe($5p$)-Zustände bei unterschiedlichen Energien zu sehen. Der Unterschied der Bindungsenergie $\Delta E_{B,i,j}^F(5p_{1/2})$ der verschiedenen Adsorptionsplätze i, j ist durch

$$\Delta E_{B,i,j}^F(5p_{1/2}) = -\Delta\Phi_{i,j} \quad (7.25)$$

gegeben, wobei $\Delta\Phi_{i,j}$ die Differenz der „lokalen Austrittsarbeit“ zwischen den Plätzen i und j ist.

Auch die Adsorptionsenergie E_{ad} der Xenonatome ist oberflächenspezifisch, also abhängig von der Zusammensetzung und der Geometrie des jeweiligen Adsorptionsplatzes. Somit können unterschiedliche Plätze selektiv mit Xenon belegt und die „lokale Austrittsarbeit“ kann isoliert bestimmt werden.

Ein Ziel späterer ^{129}Xe NMR-Experimente auf Metall Einkristalloberflächen ist, unterschiedliche Adsorptionsplätze auf einer gezielt mit Koadsorbaten belegten oder gestuften Metalloberfläche zu identifizieren. Aus diesem Grund wurde das Adsorptionsverhalten von Xenon auf einem gezielt mit Koadsorbaten belegten Ir(111) Einkristall untersucht. Als Koadsorbate wurden Silber und Sauerstoff verwendet.

Untersuchungen an Ir(111) mit koadsorbiertem Silber

Verschiedene mit dünnen Silberfilmen belegte Metalleinkristalle, vor allem Ru [84], sind schon eingehend mit PAX untersucht worden. Für den in dieser Arbeit verwendeten Ir(111)-Einkristall liegen solche Messungen bisher in der Literatur noch nicht vor.

Die saubere Ir(111) Oberfläche wurde mit Silber, das dosiert aus einem Silberofen auf die Oberfläche geleitet wurde, bei Raumtemperatur im UHV belegt, wobei die Monolageneichung mit XPS vorgenommen wurde. Anschließend wurde der Kristall bei etwa 400 K ausgeheilt. Abbildung 7.14a) zeigt ein mit He(I)-Licht in Normalemission aufgenommenes UPS der mit 0,5 Monolagen Silber vorbelegten Ir(111)-Oberfläche.

Das Aufwachsen von Xenon auf der mit 0,4 ML Silber belegten Oberfläche ist in Abbildung 7.14 b) zu sehen. Im folgenden werden nur die Bindungsenergien der $5p_{1/2}$ -Zustände betrachtet. Nach den PAX Untersuchungen von Wandelt an einer mit Silber

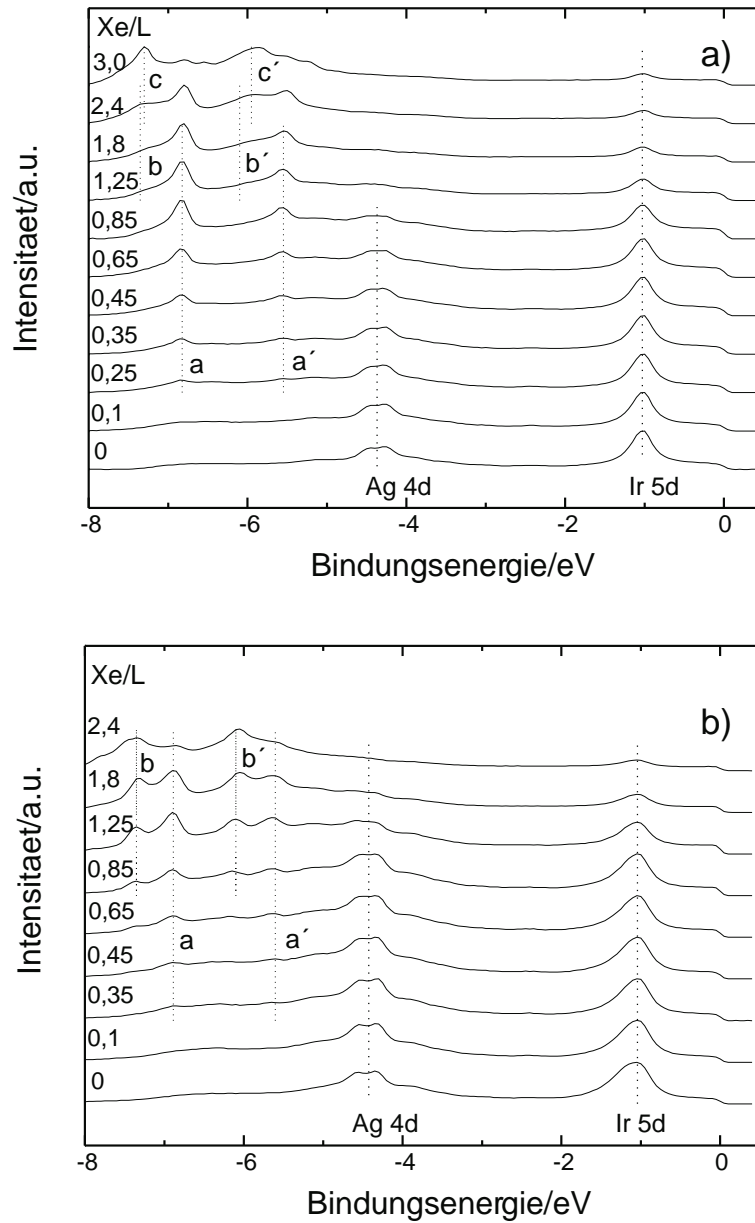


Abbildung 7.14: Aufwachsen von Xe auf Ir(111), das mit a) 0,4 ML Ag bzw. b) 0,5 ML Ag vorbelegt wurde. Die Spektren wurden in Normalemission bei 55 K und mit einer Photonenenergie von $\hbar\omega = 21,2$ eV aufgenommen.

vorbelegten Ru Oberfläche sind drei unterschiedliche Adsorptionsplätze zu erwarten, auf den Terrassenplätzen des Iridiums, auf dem Silber und an den durch die Silberatome gebildeten Stufen. Der erwartete Xe-Peak, der von den Adsorptionsplätzen an den „Silber-Stufen“ herrührt, ist in den Aufnahmen nicht sichtbar. An diesen Stellen wächst Xenon gewöhnlich zuerst auf [69]. Ein Grund könnte dafür sein, daß die Bindungsenergie an dieser Position bei dem hier untersuchten System kleiner ist als an

den anderen Positionen.

Auf der mit 0,4 ML Silber belegten Oberfläche adsorbiert das Xenon zuerst auf den Ir(111) Terrassenplätzen mit einer Bindungsenergie $E_B^F(5p_{1/2}) = -6,85$ eV (Peak a), erst bei einer Einlaßmenge von 1,25 L Xenon setzt die Adsorption auf dem Silber bei einer Bindungsenergie $E_B^F(5p_{1/2}) = -7,3$ eV ein (Peak b), bei einem Xe Angebot von 2,4 L beginnt das Wachstum der zweiten Xe Lage auf den Ir Terrassenplätzen (Peak c), deren Position im UPS fast identisch mit den Xe/Ag Peaks sind. Die energetische Position der Xe/Ag Peaks stimmt mit der von Wandelt gemessenen Bindungsenergie $E_B^F(5p_{1/2})$ von Xenon auf Silber, das auf einem Ruthenium-Einkristall aufgewachsen worden war, recht gut überein. In der Abbildung 7.14 b) ist das Adsorptionsverhalten von Xenon auf einer mit 0,5 ML Silber vorbelegten Oberfläche gezeigt, hier setzt das Xenon Wachstum auf dem Silber erwartungsgemäß schon bei kleinerem Xenon Angebot, nämlich bei 0,6 L, ein. Die Peakpositionen sind identisch mit denen in Abbildung 7.14 a). Somit läßt sich die Differenz der „lokalen Austrittsarbeiten“ zu $\Delta\Phi_{Ag,Ir} = -0,55$ eV bestimmen.

Untersuchungen an Ir(111) mit koadsorbiertem Sauerstoff

Weitere Untersuchungen wurden mit Sauerstoff als Koadsorbent durchgeführt. Das Adsorptionsverhalten von Sauerstoff auf Ir(111) ist mit LEED eingehend von [85, 86, 87] untersucht worden. Bei Raumtemperatur adsorbiert Sauerstoff in einer (2×2) -Überstruktur. Das Adsorptionsverhalten wurde bei Belegungen um etwa 20 Langmuir Sauerstoff untersucht. Allerdings konnte nicht geklärt werden, ob die (2×2) -Überstruktur von einer $p(2 \times 2)$ -Überstruktur oder drei (1×2) -Strukturen, die um 120° gegeneinander gedreht sind, resultiert. Nach [86] ist die Sättigungbelegung der Ir(111) Oberfläche bei einem Angebot von 30 Langmuir Sauerstoff bei Raumtemperatur erreicht.

Anhand von UPS Messungen wurde festgestellt, daß der bei Raumtemperatur adsorbierte Sauerstoff atomar ist. Belegt man dagegen die gekühlte Ir(111)-Oberfläche mit Sauerstoff, so waren im UPS die für molekularen Sauerstoff charakteristischen Peaks sichtbar.

Die PAX Untersuchungen wurden mit zwei verschiedenen Sauerstoffbelegungen, 5 Langmuir und 20 Langmuir, vorgenommen. Der Sauerstoff wurde bei Raumtemperatur adsorbiert, erst danach wurde der Kristall für die Xenon Belegung auf 55 K abgekühlt. Die UPS Messungen wurden in Normalemission durchgeführt.

In Abbildung 7.15 a) ist das Aufwachsen von Xenon auf einer mit 5 Langmuir Sauerstoff vorbelegten Ir(111)-Oberfläche gezeigt. Zuerst erscheint bei der Bindungsenergie $E_B^F(5p_{1/2}) = -6,35$ eV ein Signal im UPS (Peak 1). Dieses ist dem an der Stufe O/Ir adsorbierten Xenon zuzuordnen. Erst bei einem größeren Xenon Angebot

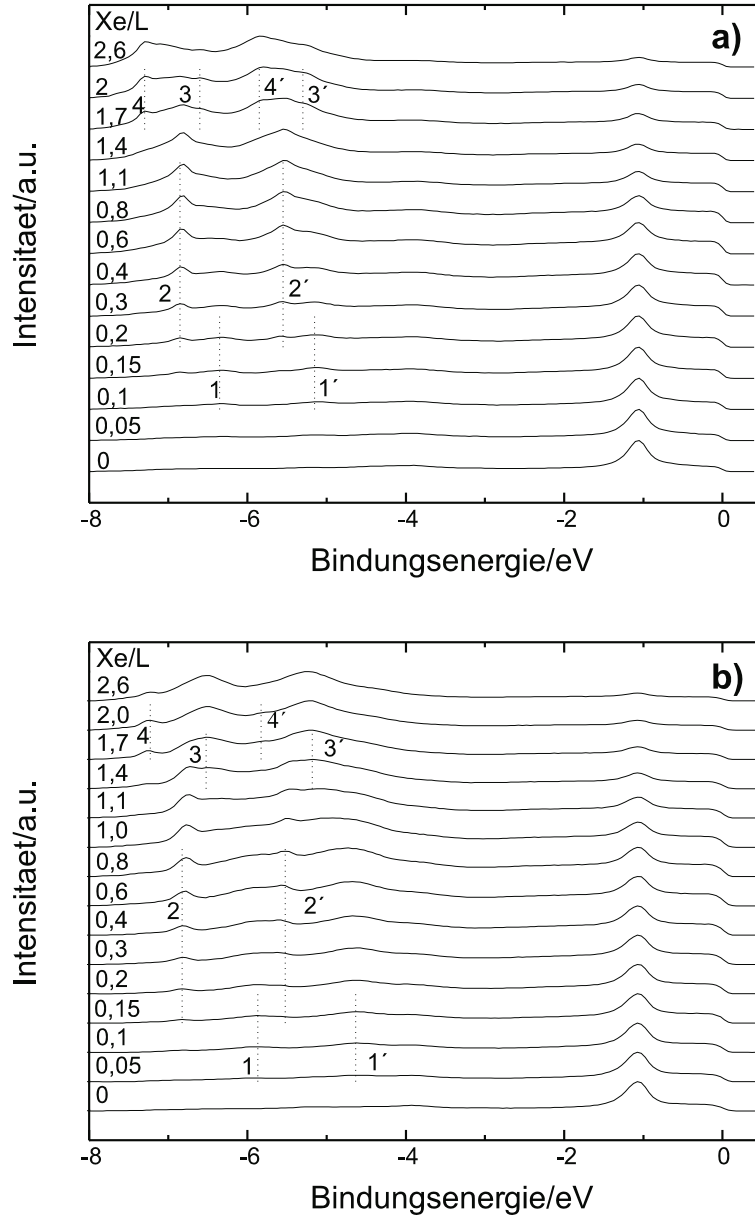


Abbildung 7.15: Aufwachsen von Xe auf Ir(111), das mit a) 5 L O bzw. b) 20 L O vorbelegt wurde. Die Spektren wurden in Normal-emission bei 55 K und einer Photonenenergie von $\hbar\omega = 21,2$ eV aufgenommen.

beginnt die Adsorption auf den Terrassenplätzen des Iridiums (Peak 2 und 2'), dort (2) beträgt die Bindungsenergie $E_B^F(5p_{1/2}) = -6,85$ eV. Die Xenon Adsorption auf dem Sauerstoff (3 und 3') beginnt in etwa dann, wenn das Wachstum der zweiten Lage auf den Iridium Terrassenplätzen einsetzt (4 und 4'). Die Bindungsenergie beträgt dort (Position 3) $E_B^F(5p_{1/2}) = -6,5$ eV. Bei den in Abbildung 7.15 b) dargestellten Spektren wurde die Iridium Oberfläche mit 20 Langmuir Sauerstoff vorbelegt. Auch hier

ist zu sehen, daß das Xenon zuerst an den O/Ir Stufen adsorbiert, dann auf den Iridium Terrassenplätzen und jetzt erwartungsgemäß schon bei einem geringeren Xenon Angebot auf dem Sauerstoff. Offensichtlich ist, daß sich durch den Sauerstoff die Austrittsarbeit um $\Delta\Phi_{O,Ir} = 0,35$ eV erhöht. Zu beobachten ist allerdings auch, daß die Bindungsenergie an den O/Ir Stufen bei einer Vorbelegung mit 20 Langmuir um 0,48 eV größer ist als bei der kleineren Sauerstoffbelegung, nämlich $E_B^F(5p_{1/2}) = -5,87$ eV. Ursache für diesen Effekt könnte eine stärkere Wechselwirkung zwischen dem an den Sauerstoff/Iridium Stufen adsorbiertem Xenon und dem koadsorbierten Sauerstoff, die durch die größere Anzahl an Sauerstoffteilchen auf dem Substrat hervorgerufen wird, sein. Dafür spricht auch, daß die Austrittsarbeit an den Sauerstoff/Iridium Stufen bei größerer Sauerstoff Belegung erhöht wird.

7.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ein für spätere NMR-Experimente geeignetes Metallsubstrat, Ir(111), mit ARUPS untersucht. Dabei wurde einerseits die Präparation und Handhabung der Ir(111) Oberfläche erlernt, andererseits wurde das Wachstum von Xenon auf der reinen und der gezielt mit Koadsorbat vorbelegten Oberfläche untersucht.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Methodik zur ^{129}Xe NMR auf Einkristalloberflächen weiterentwickelt. Hierzu wurde ein NMR-System aufgebaut, mit dem NMR-Experimente an gasförmigem und kondensiertem Xenon durchgeführt werden können. Mit dem Aufbau ist es gelungen, eine Teilchenzahl von kondensiertem, polarisiertem ^{129}Xe in einem Ein-Puls Experiment nachzuweisen, deren Größe im Bereich einer Monolage ($5 \cdot 10^{14}$ Teilchen) liegt. Aus den Messungen geht hervor, daß es möglich ist von $1 \cdot 10^{14}$ ^{129}Xe Atomen bei einer Polarisierung von 20 % in einem Ein-Puls Experiment ein S/N von 1 zu erhalten. Mit den gegen Ende der Arbeit erzielten ^{129}Xe Polarisierungen von 70 % sollte bei dieser Teilchenzahl ein S/N von 3 möglich sein. Mit diesen Messungen wurde Submonolagen Sensitivität nachgewiesen.

Untersuchungen verschiedener Substrate bzgl. der longitudinalen Relaxationszeit T_1 des auf diesen adsorbierten ^{129}Xe haben gezeigt, daß Xenon sehr gut auf Oxiden (Gläsern) adsorbiert. Auch die gemessenen T_1 -Zeiten liegen im Bereich von einigen Sekunden, so daß die Präparation und Durchführung des Experiments mit polarisiertem ^{129}Xe möglich ist. Monolagensignale lassen sich durch die große chemische Verschiebung deutlich von den Signalen des Xenon Festkörpers bzw. des in einer reinen Xenonumgebung befindlichen Xenons unterscheiden.

Das Verhalten von physisorbiertem Xenon auf einem für spätere NMR-Messungen geeigneten Metallsubstrat, Ir(111), wurde mit winkelaufgelöster Photoemission untersucht (PAX-Methode). Dabei lassen sich die Dispersionskurven der 2D-Xe-Bänder durch eine inkommensurable aber am Substrat orientierte dichte Kugelpackung interpretieren. Nach Belegung von Ir(111) mit $c(2 \times 2)$ O erhöht sich die Austrittsarbeit um $\Delta\phi = +0,35$ eV. Bedeckungen von Ag im Submonolagenbereich auf Ir(111) zeigen eine um $\Delta\phi = -0,55$ eV verschobene zusätzliche Xe($5p_{1/2}$)-Emissionslinie. Durch diese Untersuchungen wurde genügend Erfahrung mit der Präparation einer Einkristall Metalloberfläche mit geringer magnetischer Suszeptibilität und dem Aufwachsen von

Xenon auf der sauberen bzw. mit Koadsorbaten vorbelegten Oberfläche gesammelt.

Zudem ist es gelungen, polarisiertes Xenon in fester Form im starken Streufeld des NMR Magneten für mehrere Minuten ohne allzu große Polarisationsverluste aufzubewahren, so daß bei Ausnutzung des Dampfdrucks des ausgefrorenen Xenons eine Oberfläche im UHV in kurzer Zeit mit einer Monolage polarisierten ^{129}Xe belegt werden kann.

Desweiteren wurde eine UHV-Apparatur entwickelt, die den durch das Experiment vorgegebenen Anforderungen angepaßt wurde. Beim Bau des NMR-Teils der UHV-Kammer und der Anpassung der Xenonzuführung an das UHV, sollten die Erfahrungen, die in dieser Arbeit mit der Glasvakuumapparatur und den dabei verwendeten Probenköpfen gemacht wurden, ausgenutzt werden.

Als erstes Substrat sollte ein Nichtmetall Einkristall, z.B. Saphir oder Quarz, verwendet werden, sofern Xe bei 85 K auf diesem adsorbiert. Denn die T_1 -Zeiten des ^{129}Xe sind auf diesen Substraten lang genug, um das NMR-Experiment an einem solchen System durchzuführen.

Mit den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen sollte als nächster Schritt die Einbindung der UHV-Kammer an das NMR-Experiment erfolgen.

Anhang A

NMR an Xe/Pd-Pulver ?

Die Präparation der Probe ist der in 6.5 beschriebenen Methode sehr ähnlich. Der Unterschied bestand nur in der Materialwahl. Es wurden hier Pd-Partikel als Probe anstatt der vorher verwendeten Silber bzw. Gold Partikel ausgewählt, da Xe auf Pd Einkristallen schon bei Temperaturen oberhalb 100 K adsorbiert, bei etwa 130 K auf den Terrassenplätzen und bis 150 K auf Defekten [84], auf Edelmetallen allerdings erst unter 90K.

Das in Abbildung A.1 dargestellte Signal hat eine Breite (FWHM) von mehr als 450 ppm. Es wurde in mehreren Messungen spektroskopiert. Allerdings ist kein systematisches Vorgehen zur T_1 -Zeit Messung möglich, da nicht bestimmt werden kann, zu welchem Zeitpunkt das polarisierte Xenon adsorbiert ist. Das Pulsprogramm wurde bei diesen Messungen direkt nach Öffnung des Ventils zur Glasapparatur gestartet. Bei längeren Wartezeiten (größer 2 s) war nur noch das Signal vom Xenon Festkörper sichtbar. Es ist also anzunehmen, daß die T_1 -Zeit bei der vorhandenen Temperatur auf dem Pd-Pulver im Bereich von wenigen ms bis etwa 1s liegt.

Ein weiteres Problem stellt die sehr undefinierte Oberfläche dar. Diese konnte nicht gereinigt werden. Es ist also nicht bekannt mit welchen Verunreinigungen (Sauerstoff, Wasser, Stickstoff usw.) sie belegt war und wie groß die Belegung mit diesen war. Desweiteren ist auch die geometrische Struktur der Oberfläche vollkommen unbekannt. Es ist davon auszugehen, daß es auf den verschieden großen Pd-Partikeln aufgrund der Beschaffenheit, der Lage der Partikel zueinander und der Verunreinigungen sehr viele unterschiedliche Adsorptionsplätze für das Xenon gibt. Da sich die chemische Verschiebung von Xenon je nach Umgebung über einen Bereich von mehr als 7500 ppm erstreckt [88], ist die Linienbreite nicht so sehr erstaunlich. Allerdings ist die Linie in eine Richtung gegenüber dem Xe-Gas Signal verschoben, die bisher nicht erklärt werden kann. Möglicherweise stammt das Signal gar nicht von dem auf den Pd-Partikeln sitzenden Xenonatomen, sondern von den auf dem Kleber befindlichen Xenonatomen,

deren Larmorfrequenzen durch die sehr verschiedenen Suszeptibilitäten der Pd-Partikel stark verschieden sind. Ein mögliches Experiment, um herauszufinden, ob dieser Effekt auf die Suszeptibilität der Pd-Partikel zurückzuführen ist, ist die Messung des Signals bei unterschiedlichen Positionen der mit Xenon belegten Pd-Fläche bzgl. des äußeren Magnetfeldes. Sollte das Signal durch Suszeptibilitätseffekte hervorgerufen werden, dann muß bei diesem Meßverfahren je nach Winkel der Flächennormalen zum äußeren Feld eine Linienverschiebung sichtbar sein (s. Kapitel 5). Die chemische Verschiebung dagegen muß winkelunabhängig sein, da sie ein festes Vorzeichen gegenüber dem Xe Gassignal hat.

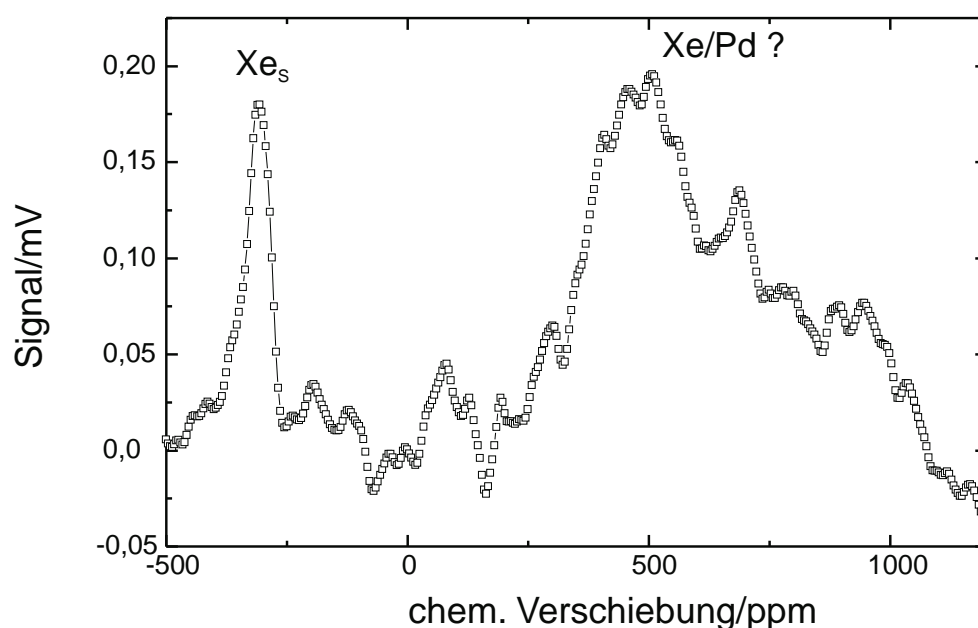


Abbildung A.1: NMR Signal von polarisiertem ^{129}Xe , adsorbiert auf einem mit Pd-Partikeln belegten Glasfinger, bei 90 K.

Anhang B

UHV-Apparatur

Um Einkristalle untersuchen zu können, ist es notwendig, diese im UHV zu reinigen und zu präparieren, d.h. der Enddruck in der Experimentier-Kammer muß kleiner als 10^{-9} mbar sein. Die für spätere Untersuchungen von Einkristallen erforderliche UHV-Apparatur wurde in dieser Arbeit konstruiert und aufgebaut. Sie besteht aus einer UHV-Kammer zur Oberflächenanalytik, einem Manipulator und der Probenhalterung. Desweiteren wurde ein Gestell für die UHV-Kammer konstruiert, das den speziellen Erfordernissen des Experiments entspricht. In Abbildung B.1 ist eine Gesamtansicht mit UHV-Apparatur, Gestell und NMR-Magnet gezeigt.

B.1 Die UHV-Kammer

Eine Schnittzeichnung der UHV-Kammer ist in Abbildung B.2 dargestellt.

Die Kammer wurde von der Firma Pink nach meinen Konstruktionszeichnungen aus Edelstahl (VA 1.4301/1.4306) gebaut. In dem späteren Oberflächenexperiment soll sie sich oberhalb der Polschuhe des NMR-Magneten (s. Abb. 3.4) befinden. Wegen der recht großen Entfernung des Oberflächen Analyseteils zur Polschuhmitte (200 mm), dem Bereich, in dem die NMR-Untersuchungen durchgeführt werden, war es nicht notwendig, sie aus einem fast unmagnetischen Stahl zu bauen. Dieses wurde in Vorexperimenten überprüft, indem Flansche, die sich aus unterschiedlichen Edelstahllegierungen zusammensetzten, während NMR-Experimenten in verschiedenen Entfernungen von der Probe positioniert wurden. Es konnte kein Einfluß auf das NMR-Signal festgestellt werden, solange sich die Flansche in einem Abstand von mehr als etwa 20 mm von der Probe entfernt befanden.

Die Höhe der UHV-Kammer von 657 mm wird hauptsächlich durch die Position der Turbo-Pumpe (TPH 180, Pfeiffer) bestimmt, da diese nur in Streufeldern, die kleiner als 50 mT sind, betrieben werden sollen. Der Kammeraußendurchmesser von

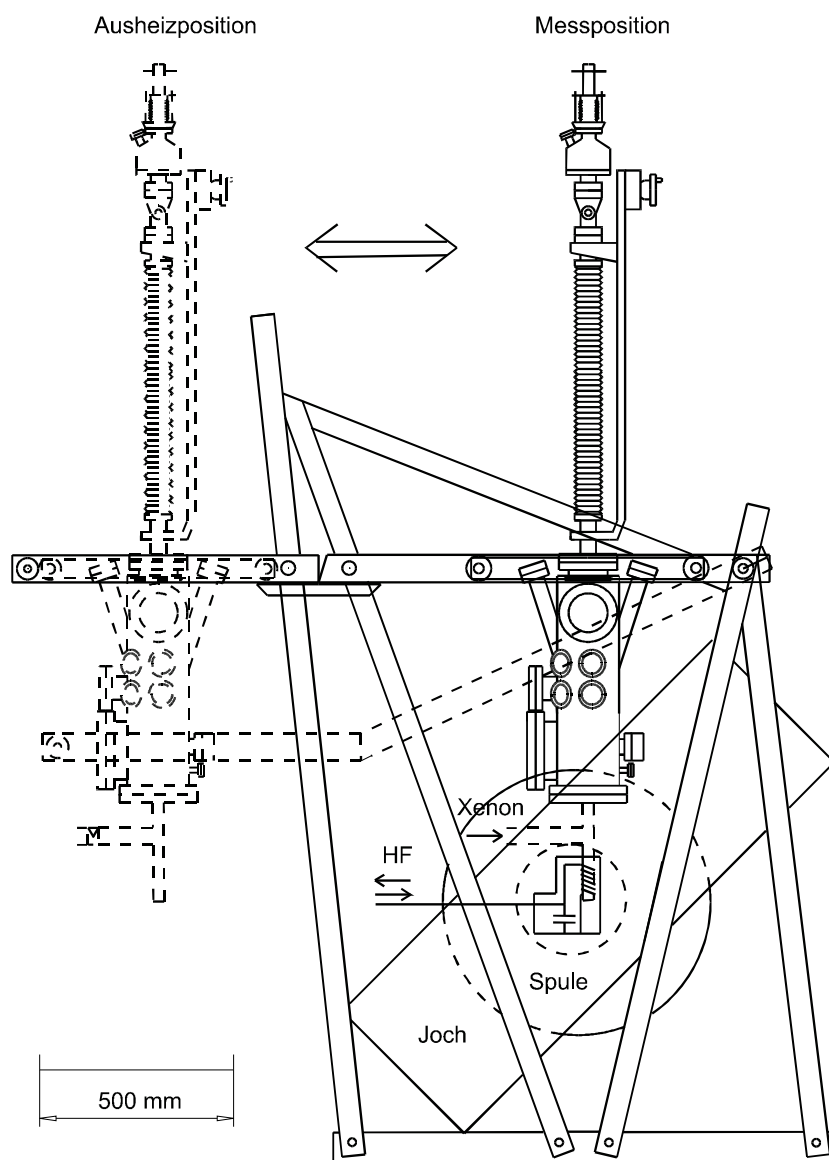


Abbildung B.1: Übersichtszeichnung des NMR-Magneten, der UHV-Kammer und des Gestells zum Verschieben der Kammer.

162 mm ist durch den Abstand der Magnetspulen vorgegeben. Die Anordnung der für verschiedene Analysegeräte, Gaszuleitungen und Sichtfenster vorgesehenen Flansche ist sehr stark durch das Magnetjoch und die Spulen eingeschränkt.

Die beiden Sichtfenster ermöglichen eine Beobachtung der Oberfläche in dem gesamten Analysebereich. Zur Oberflächenanalyse ist vorerst nur ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS) vorgesehen. Unterhalb des QMS befindet sich ein DN100CF Flansch, an dem in einer späteren Phase des Projekts zur weiteren Oberflächenanalytik ein Augerelektronenspektrometer angebracht werden könnte. Zwei weitere Flansche, die in einem Winkel von 100° zueinander angeordnet sind, sind als Laserfenster vor-

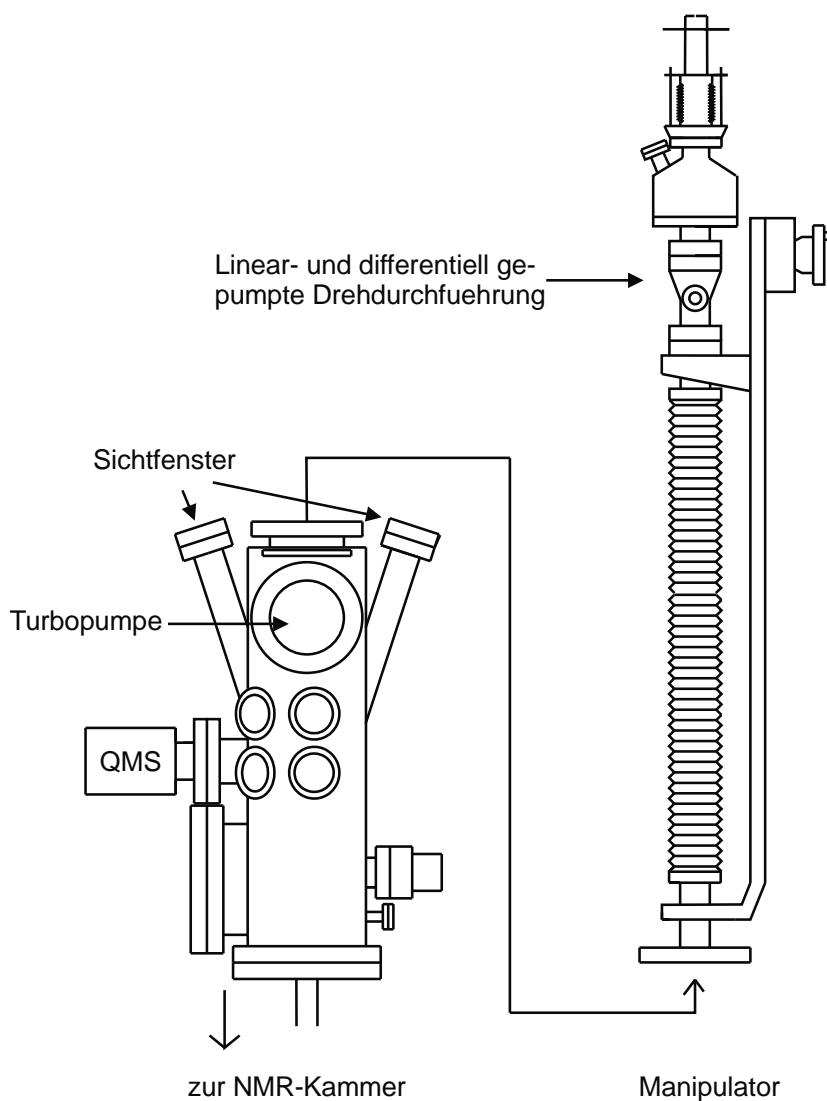


Abbildung B.2: Schnittzeichnung der UHV-Kammer.

gesehen. Dadurch könnte später ein Nd:YAG-Laser zur schnellen Entfernung der Xenonadsorbate, die nach einem NMR-Experiment nur noch thermisch polarisiert sind, eingesetzt werden. Zur Reinigung des Kristalls soll eine Argon-Ionen Sputterkanone verwendet werden. An dem Boden der Kammer sitzt ein DN150CF Flansch mit einem eingeschweißten Glas-Metall-Übergang. Das Glasrohr hat einen Außendurchmesser von etwa 30 mm. An diesem Glasfortsatz soll der spätere NMR-Teil der UHV-Kammer angebracht werden. Dieser Teil wird nach den Erfahrungen, die in dieser Arbeit mit dem Einsatz der in Kapitel 5 beschriebenen Glasapparatur gemacht wurden, vom Prinzip her dieser sehr ähnlich sein.

Glas scheint auch vorerst das am besten geeignete Material für den NMR-Bereich zu sein, da es wegen seiner geringen Magnetisierbarkeit keinen Einfluß auf die Messungen

hat. Außerdem ist es relativ gut zu verarbeiten und es lassen sich auch Änderungen vornehmen, ohne daß größere Umbauten erforderlich sind. Desweiteren liegt schon durch das Experimentieren mit der Glasapparatur eine recht große Erfahrung mit dem Material vor. Der Enddruck, der in der UHV-Kammer ohne Ausheizen erreicht wurde, lag nach einigen Tagen bei $5 \cdot 10^{-9}$ mbar.

B.2 Der Manipulator

Der Manipulator wird auf der Oberseite der UHV-Kammer angebracht. Er muß folgende Anforderungen erfüllen:

- Kühlung der Probe mit flüssigem Stickstoff auf Temperaturen unter 100 K, das ist der Temperaturbereich, in dem Xenon auf den meisten Metall-Einkristallen adsorbiert.
- Rotation der Probe im Oberflächenanalytik-Bereich um 360 Grad und im NMR-Bereich so, daß die Kristalloberflächenposition senkrecht und parallel zum äußeren Magnetfeld eingestellt werden kann.
- Längsverschiebung (z-Richtung) der Probe so, daß sie in Höhe aller Oberflächenanalysegeräte und im NMR-Nachweisbereich positioniert werden kann.
- Eine Justierung der Probe in der xy-Ebene, so daß eventuelle Ungenauigkeiten durch ein nicht ganz gerades Manipulatorrohr und ein womöglich etwas schräg angesetztes Glasrohr im NMR-Bereich ausgeglichen werden können.

Der Manipulator ermöglicht durch eine differentiell gepumpte Drehdurchführung, die mit einem Schrittmotor gesteuert wird und einer Lineardurchführung eine Rotation und Längsverstellung der Probe, die am unteren Ende des Manipulatorrohrs befestigt wird. Der Hub der Längsverstellung beträgt 600 mm. Die Stabilität des Wellbalgs der Längsdurchführung wird durch ein Führungsrohr unterstützt. Das Manipulatorrohr besteht aus einem 1375 mm langen VA-Rohr (21·0,5 mm), an dem ein 213 mm langes Kupferrohr angelötet ist, so daß sich in dem Bereich zwischen den Polschuhen nur Kupfer, das eine viel geringere Suzeptibilität als VA besitzt, befindet. Das Kupferrohr geht in einen Kupferfinger, der aus Vollmaterial besteht, über. An diesem (s. Abb. B.3) wird die Probenhalterung befestigt. Zur Kühlung der Probe wird das Manipulatorrohr mit flüssigem Stickstoff befüllt. Das obere Ende des Manipulatorrohrs ist oberhalb des Wellbalgs, der die xy-Justierung ermöglicht, an einem Fortsatz der Wellbalgbefestigung angeschweißt. Der Wellbalg selbst ist auf dem Teil des Manipulators, der drei DN16CF Flansche zur Anbringung der elektrischen Durchführungen enthält, angebracht.

B.3 Die Probenhalterung

Die Probenhalterung wurde für die Verwendung von Metall Einkristallen als Probe konstruiert. Ein sehr wichtiger Punkt war dabei, daß der Kristall auf Temperaturen unter 90 K zur Xenonadsorption gekühlt werden kann. Dafür muß der Kontakt der Halterung zu dem Kaltfinger am Ende des Manipulatorrohrs sehr gut sein, außerdem muß darauf geachtet werden, Material mit hohem Reflexionsvermögen zur Verringerung der Strahlungsverluste und mit guter thermischer Leitfähigkeit zu verwenden. Desweiteren darf das verwendete Material keine große Suszeptibilität besitzen und schon gar nicht ferromagnetisch sein. Wegen der sehr stark eingeschränkten Platzverhältnisse zwischen den Polschuhen - der Spalt hat eine verfügbare Breite von nur 33 mm- muß die Probenhalterung in ihren Abmessungen so klein wie möglich gehalten werden. Sie darf im NMR-Nachweisbereich maximal die Hälfte der zur Verfügung stehenden Breite einnehmen, da noch die Wandstärke der NMR-Kammer, die NMR-Spulendicke und die Wandstärke der HF-Abschirmung in diesem Bereich berücksichtigt werden müssen. Aus diesem Grund wurde als Heizung eine Direktstromheizung gewählt.

Die Heiz-Zuleitung muß aus einem Material sein, das bei tiefen Temperaturen Wärme schlecht, aber Strom gut leitet und wie schon erwähnt eine geringe magnetische Suszeptibilität haben sollte. Das einzige Material, das diese Punkte einigermaßen gut erfüllt ist Kupfer. Deshalb wurde als Heizleiter Kupferdraht vorgesehen.

Die Materialwahl für die Probenaufhängung wurde wie bei Schlichting [33] vorgenommen. Die Anforderungen an das Material für die Probenaufhängung sind bei tiefen Temperaturen, eine schlechte elektrische aber eine gute Wärmeleitfähigkeit. Diese Anforderungen stehen in Konkurrenz zueinander, deshalb werden die beiden Eigenschaften auf zwei Zuleitungsdrähte aus unterschiedlichem Material verteilt. Der eine Draht heizt, der andere kühlt und bei höheren Temperaturen übernehmen beide die Heizfunktion. Als Kühldraht hat sich nach [33] Iridium und als Heizdraht Wolfram/Rhenium, eine Legierung mit hohem Restwiderstand bewährt. Beide Materialien haben zudem einen hohen Schmelzpunkt. Diese Aufhängung soll allerdings erst bei dem endgültigen Aufbau der UHV-Apparatur in Betrieb genommen werden. Für erste Tests wurden zwei Molybdän Stäbe mit je 0,5 mm Durchmesser an die Wolfram Stäbe gepunktet.

Abbildung B.3 zeigt die gesamte Probenhalterung einschließlich dem unteren Teil des Manipulatorrohrs. Zwei polierte Kupferbacken werden an den polierten Kühlfinger des Manipulatorrohres mit je zwei Titanschrauben befestigt. Zwischen den Kupferbacken und dem Kühlfinger befinden sich jeweils zwei 1 mm dicke Saphirplatten zur elektrischen Isolation. Der direkte Kontakt zwischen den Titanschrauben und den Kupferbacken wird durch Keramikunterlegscheiben verhindert. Die Schrauben drücken mit den Scheiben auf die Kupferbacken. Es werden jeweils drei Kupferheizdrähte an

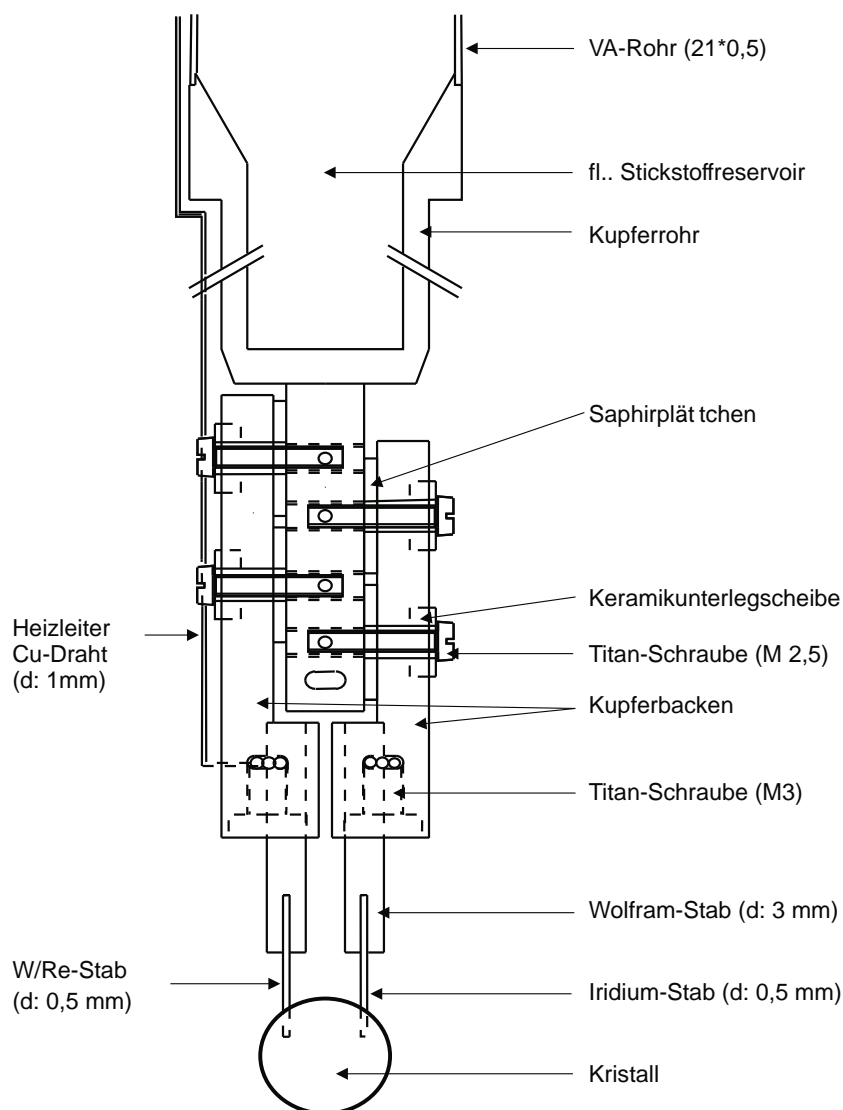


Abbildung B.3: Schematische Darstellung des Kryostaten und der Probenaufhängung.

den beiden Kupferbacken befestigt. In jede Kupferbacke ist jeweils ein Wolframstab von 3 mm Durchmesser in eine Bohrung eingeschrumpft. An diesen Wolframstäben wird die Probe mittels eines Iridium- und eines Wolfram-Rhenium-Stabes aufgehängt. Die Längen und die Durchmesser der Stäbe sind so berechnet, daß sie bei etwa 1500 K den gleichen Anteil an der Gesamtheizleistung haben.

Nach Berechnungen sollte die Probe mit dieser Halterung eine tiefste Temperatur von 85 K erreichen. Bei ersten Tests wurde an einem Tantalblech, das anstatt eines Kristalls an der Probenhalterung befestigt wurde, eine Temperatur von 83 K bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff mit einem NiCr-Ni Thermoelement gemessen.

B.4 Das Gestell

Zur Untersuchung von Einkristalloberflächen wird ein Enddruck in der UHV-Kammer benötigt, der kleiner als $1 \cdot 10^{-9}$ ist. Dazu muß die UHV-Kammer bei 200°C für mindestens 24 Stunden ausgeheizt werden können. Allerdings kann dies nicht im NMR-Magneten geschehen, da der Magnet nicht erwärmt werden darf und da im Magneten nicht genügend Platz für Heizelemente und Isolierung vorhanden ist. Die Kammer muß also außerhalb des Magneten zum Ausheizen positioniert werden können. Dabei muß berücksichtigt werden, daß dies bei laufender Turbo-Pumpe geschehen muß.

Ein weiteres Problem ist die niedrige Raumhöhe. Aufgrund dieser ist es nicht möglich den Manipulator aus der Kammer herauszuheben, wenn diese sich auf der Höhe der Meßposition befindet. Das Gestell für die Aufhängung der UHV-Kammer mußte also so konstruiert werden, daß die Kammer beweglich aufgehängt und außerhalb des Magneten um 200 mm absenkbar ist und zwar so, daß sie beim Absenken nicht gekippt wird. Das Gestell, das diese Anforderungen erfüllt, ist in der Übersichtszeichnung in Abbildung B.1 gezeigt. Dieses wurde in enger Zusammenarbeit mit einem Ingenieur des Elektroniklabors des Fachbereichs, Herrn Fleischer, konstruiert und von der Feinmechanik-Werkstatt gebaut.

Die UHV-Kammer wird auf einem Schlitten befestigt. Dieser ist mit vier Kugellagern beweglich auf zwei Schienen gelagert und kann über einen Zahnriemenantrieb erschütterungsfrei bewegt werden. In der Ausheizposition außerhalb des Magneten kann die UHV-Kammer abgesenkt werden ohne dabei gekippt zu werden. Der Manipulator kann in dieser Position mit Hilfe eines Drahtseils, das über mehrere Umlenkrollen mit einer Drehkurbel verbunden ist, senkrecht aus der Kammer gehoben werden. Das Gestell ist auf der Grundpatte des Magneten und mit einer Querstrebe an einer Wand des Labors befestigt.

Anhang C

Referenzen zur Xenon Adsorption

System	Referenz	Temperaturbereich	Einsatz des Monolagenwachstums
Xe/Graphit(001)	[50]	30-60 K	60-70 K
Xe/Pd(001)	[48]	40 K	k.A.
Xe/Al(111)	[47]	40 K	bei 40 K Multilagen
Xe/stepped Pt	[46]	62-98 K	68-88 K
Xe/Si(111)	[49]	60 K	60 K
Xe/Pd(111)	[84]	bis 150 K	unter 130 K
Xe/Ag-films	[84]	58 K	bei 58 K Multilagen
Xe/Ru(001)	[84]	unter 120 K	k.A.
Xe/Pt(111)	[76]	unter 60 K	2. Lage unter 55 K
Xe/Ir(111)	[76]	unter 60 K	2. Lage unter 55 K

Tabelle C.1: Xenon Adsorption auf verschiedenen Substraten.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Jänsch, E. Koch, W. Dreves and D. Fick, J. Phys. D: Appl. Phys. **17** (1984) 231.
- [2] D. Fick, Appl. Phys. A **49** (1989) 343.
- [3] W. Widdra, M. Detje, H.-D. Ebinger, H. J. Jänsch, W. Preyß, H. Reich, R. Veith, D. Fick, M. Röckelein and H.-G. Völk, Rev. Sci. Instrum. **66** (1995) 2465.
- [4] H. D. Ebinger, *NMR–Untersuchungen mit der Sonde ^8Li an unterschiedlich präparierten $\text{Ru}(001)$ –Oberflächen*, PhD thesis, Philipps-Universität, Marburg, 1994.
- [5] A. Jablonski and K. Wandelt, Surf. Sci. **251/252** (1991) 650.
- [6] B. F. Chmelka, D. Raftery, A. V. McCormick, L. C. de Menorval, R. D. Levine and A. Pines, Phys. Rev. Lett. **66** (1991) 580.
- [7] C. P. Slichter, Ann. Rev. Phys. Chem. **37** (1986) 25.
- [8] A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*, University Press, Oxford, 1978.
- [9] C. R. Bowers, H. W. Long, T. Pietrass, H. C. Gaede and A. Pines, Chem. Phys. Lett. **205** (1993) 168.
- [10] H. W. Long, H. C. Gaede, J. Shore, L. Reven, C. R. Bowers, J. Kritzenberger, T. Pietrass, A. Pines, P. Tang and J. A. Reimer, J. Am. Chem. Soc. **115** (1993) 8491.
- [11] F. Bloch, Phys. Rev. **70** (1946) 460.
- [12] D. L. Meixner and S. M. George, J. Chem. Phys. **98** (1993) 9115.
- [13] J. S. Waugh, L. M. Huber and U. Haeberlen, Phys. Rev. Lett. **20** (1968) 180.
- [14] J. Schmidt, PhD thesis, Philipps–Universität, Marburg, 1997.
- [15] W. M. Yen and R. E. Norberg, Phys. Rev. **131** (1963) 269.

- [16] W. Lamb, Phys. Rev. **60** (1941) 817.
- [17] N. F. Ramsey, Phys. Rev. **78** (1950) 699.
- [18] T. Pietraß and H. C. Gaede, Adv. Mater. **7** (1995) 826.
- [19] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer, Berlin, third edition, 1989.
- [20] C. Dybowski, N. Bansal and T. M. Duncan, Annu. Rev. Phys. Chem. **42** (1991) 433.
- [21] A. Bifone, T. Pietrass, J. Kritzenberger, A. Pines and B. F. Chmelka, Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 3277.
- [22] T. T. P. Cheung, J. Phys. Chem. **99** (1995) 7089.
- [23] J. Fraissard, Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge **152** (1987) 159.
- [24] V. V. Terskikh, I. L. Mudrakovskii and V. Mastikhin, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **89-23** (1993) 4239.
- [25] D. Meister, *Entwicklung eines NMR-Probenkopfes und des zugehörigen Hochfrequenz-Netzwerkes*, Diplomarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1996.
- [26] D. Stahl, *Kernspinresonanzspektroskopie an ^{129}Xe und ^{23}Na zur Vorbereitung von Oberflächenexperimenten*, Diplomarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 1997.
- [27] Varian handbuch für das spektrometersystem xl-100, 1967.
- [28] R. L. Gamblin and T. R. Carver, Phys. Rev. **138** (1965) A946.
- [29] G. D. Cates, S. R. Schaefer and W. Happer, Phys. Rev. A **37** (1988) 2877.
- [30] G. D. Cates, D. R. Benton, M. Gatzke, W. Happer, K. C. Hasson and N. R. Newbury, Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 2591.
- [31] C. J. Jameson, A. K. Jameson and J. K. Hwang, J. Chem. Phys. **89** (1988) 4074.
- [32] M. Gatzke, G. D. Cates, B. Driehuys, D. Fox, W. Happer and B. Saam, Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 690.
- [33] H. Schlichting, Doktorarbeit, TU München, 1990.
- [34] U. ruth, *präparation höchstpolarisierten xenongases für neue anwendungen der nmr-spektroskopie*, diplomarbeit, marburg, 1998.

- [35] W. Happer, E. Miron, S. Schaefer, D. Schreiber, W. A. van Wijngaarden and X. Zeng, Phys. Rev. A **29** (1984) 3092.
- [36] M. E. Wagshul and T. E. Chupp, Phys. Rev. A **40** (1989) 4447.
- [37] W. Happer, Rev. Mod. Phys. **44** (1972) 169.
- [38] N. D. Bhaskar, J. Comparo, W. Happer and A. Sharma, Phys. Rev. A **23** (1981) 3048.
- [39] T. G. Walker and W. Happer, Rev. Mod. Phys. **69** (1997) 629.
- [40] J. C. L. Cornish and N. R. Avery, Surf. Sci. **235** (1990) 209.
- [41] D'Ans and E. Lax, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, volume 1, Springer-Verlag, Berlin, 1967.
- [42] D. Canet, *NMR – Konzepte und Methoden*, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [43] J. D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik*, Walter de Gruyter, Berlin, 1983.
- [44] K. Orrell and V. Sik, Anal. Chem. **52** (1980) 569.
- [45] D. Raftery, H. Long, L. Reven, P. Tang and A. Pines, Chem. Phys. Lett. **191** (1992) 385.
- [46] W. Widdra, P. Trischberger, W. Frieß, D. Menzel, S. H. Payne and H. J. Kreuzer, Phys. Rev. B **57** (1998) 4111.
- [47] T. Mandel, G. Kaindl, M. Domke, W. Fischer and W. D. Schneider, Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 1638.
- [48] G. Kaindl, T.-C. Chiang, D. E. Eastman and F. J. Himpsel, Phys. Rev. Lett. **45** (1980) 1808.
- [49] P. Pervan, K. Markert and K. Wandelt, Appl. Surf. Sci. **108** (1997) 307.
- [50] T. Mandel, M. Domke and G. Kaindl, Surf. Sci. **197** (1988) 81.
- [51] H. Arnolds, PhD thesis, Philipps-Universität, Marburg, 1996.
- [52] R. Veith, *NMR-Experiment zur Lithiumadsorption auf Silicium(111)-Oberflächen*, PhD thesis, Philipps-Universität, Marburg, 1996.
- [53] G. Neue, Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge **152** (1987) 13.

- [54] T. Pietraß, A. Bifone and A. Pines, *Surf. Sci. Lett.* **334** (1995) L730.
- [55] D. Raftery, L. Reven, H. Long, A. Pines, P. Tang and J. A. Reimer, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 1649.
- [56] R. Schnell and H. Fuess, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100** (1996) 578.
- [57] M. L. Smith and C. Dybowski, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 4942.
- [58] E. Brunner, persönliche Mitteilung (1998).
- [59] T. Pietraß, persönliche Mitteilung (1998).
- [60] M. Boudart, R. Ryoo, G. P. Valença and R. V. Grieken, *Catalysis Letters* **17** (1993) 273.
- [61] M. Mansfeld and W. S. Veeman, *Chem. Phys. Lett.* **213** (1993) 153.
- [62] M. Boudart, L.-C. de Ménorval, J. Fraissard and G. P. Valença, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 4033.
- [63] T. Gross, persönliche Mitteilung (1997).
- [64] N. Bloembergen, E. M. Purcell and R. V. Pound, *Phys. Rev.* **73** (1948) 679.
- [65] M. Kaack, *Kernspinrelaxation von Lithium auf Metalloberflächen mit hoher Austrittsarbeit*, PhD thesis, Philipps-Universität, Marburg, 1994.
- [66] G. Schatz and A. Weidinger, *Nukleare Festkörperphysik*, Teubner Verlag, Stuttgart, 1985.
- [67] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solids*, Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- [68] G. Ertl and J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985.
- [69] K. Wandelt, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2** (1984) 802.
- [70] M. Henzler and W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner Verlag, Stuttgart, 1991.
- [71] Y. C. Chen, J. E. Cunningham and C. P. Flynn, *Phys. Rev. B* **30** (1984) 7317.
- [72] R. Matzdorf, Doktorarbeit, Kassel, 1992.

- [73] R. G. Musket, W. McLean, C. A. Colmenares, D. M. Makowiecki and W. J. Siekhaus, *Appl. Surf. Sci.* **10** (1982) 143.
- [74] T. S. Marinova and K. L. Kostov, *Surf. Sci.* **185** (1987) 203.
- [75] J. F. van der Veen, F. J. Himpsel and D. E. Eastman, *Phys. Rev. B* **22** (1980) 4226.
- [76] G. Schönhense, *Appl. Phys. A* **41** (1986) 39.
- [77] K. Horn, M. Scheffler and A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. Lett.* **41** (1978) 822.
- [78] M. Scheffler, K. Horn, A. M. Bradshaw and K. Kambe, *Surf. Sci.* **80** (1979) 69.
- [79] K. Hermann, J. Noffke and K. Horn, *Phys. Rev. B* **22** (1980) 1022.
- [80] A. Cassuto, J. J. Ehrhardt, J. Cousty and R. Riwan, *Surf. Sci.* **194** (1988) 579.
- [81] C. Mariani, K. Horn and A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. B* **25** (1982) 7798.
- [82] J. Hölzl and F. K. Schulte, *Work Functions of Metals*, volume 85 of *Springer Tracts on Modern Physics*, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- [83] B. E. Nieuwenhuys, O. G. van Aardenne and W. M. H. Sachtler, *Chem. Phys.* **5** (1974) 418.
- [84] K. Wandelt, in *Thin Metal Films and Gas Chemisorption*, edited by P. Wissmann, volume 32 of *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 1987.
- [85] C.-M. Chan and W. H. Weinberg, *J. Chem. Phys.* **71** (1979) 2789.
- [86] D. I. Hagen, B. E. Nieuwenhuys, G. Rovida and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **57** (1976) 632.
- [87] P. Mårtensson, W.-X. Ni and G. V. Hansson, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 5974.
- [88] S. Berger, S. Braun and H.-O. Kalinowski, *Grundlagen, ^{17}O -, ^{33}S - und ^{129}Xe -NMR-Spektroskopie*, volume 1 of *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1992.

Danksagung

Der Hauptteil dieser Arbeit entstand in der Arbeitsgruppe Oberflächenphysik der Philipps-Universität Marburg. Den Mitgliedern danke ich für die gute Zusammenarbeit:

H. Arnolds, O. Breitschädel, C. Bromberger, M. Czanta, G. Dellemann, I. Dippel, H. D. Ebinger, M. Eckhardt, A. Eisele, D. Fick, P. Gerhardt, A. Hechfellner, L. Hildebrandt, L. Hufnagel, H. J. Jänsch, M. Kaack, G. Kirchner, H. Kleine, W. Krauß, H. Löser, W. Mannstadt, J.-H. Meier, D. Meister, J. Paggel, G. Pietsch, R. Platzer, B. Polivka, W. Preyß, J. Roth, T. Rückes, U. Ruth, D. Schneider, C. Schlageter, J. Schmidt, C. Schwab, M. Schwalm, F. Siesenop, D. Stahl, H. Tilsner, H. Unterhalt, R. Veith, A. Voß, C. Weindel, H. Winnefeld, J. T. Yates Jr. .

Mein besonderer Dank gilt hier:

- Herrn Privatdozent Dr. H. J. Jänsch für das Doktorvater und die vielfältigen Anregungen und Diskussionen im Laufe dieser Arbeit,
- Herrn Prof. D. Fick für die Begleitung und Unterstützung dieser Arbeit,
- Herrn J.-H. Meier für die Unterstützung bei der Lösung technischer Probleme,
- Herrn Fleischer, der maßgeblichen Anteil an der Konstruktion des Haltegestells für die UHV-Kammer hat,
- Herrn Prof. Weitkamp und Herrn Privatdozent Dr. M. Hunger, Institut für Technische Chemie der Universität Stuttgart, für die Präparation der Pt-Cluster,
- Herrn Dr. A. Schaper, FB Geowissenschaften der Philipps-Universität Marburg, für die TEM-Aufnahmen.

Die UPS-Experimente wurden in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. A. Goldmann an der Universität Gesamthochschule Kassel durchgeführt. Hierbei möchte ich den dortigen Arbeitsgruppenmitgliedern für die freundliche Aufnahme und die gute Zusammenarbeit danken.

Mein besonderer Dank gilt hier:

- Herrn Prof. A. Goldmann, der mir diese Messungen ermöglicht hat und von dem ich während dieser Zeit vieles über UPS gelernt habe.
- Herrn J. Feydt, der mir seine UHV-Apparatur zur Verfügung stellte, bei meinem ersten Aufenthalt in Kassel die meisten Messungen aktiv begleitete und mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand.